



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta mechatroniky, informatiky  
a mezioborových studií ■

# VLÁKNA A NANOVLÁKNA S ELEKTRICKY VODIVOU VRSTVOU

## Bakalářská práce

*Studijní program:* B3942 – Nanotechnologie  
*Studijní obor:* 3942R002 – Nanomateriály

*Autor práce:* **David Zeman**  
*Vedoucí práce:* Ing. Jan Grégr





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC  
Faculty of Mechatronics, Informatics  
and Interdisciplinary Studies ■

# FIBERS AND NANOFIBERS WITH ELECTRICALLY CONDUCTIVE LAYER

**Bachelor thesis**

*Study programme:* B3942 – Nanotechnology  
*Study branch:* 3942R002 – Nanomaterials

*Author:* **David Zeman**  
*Supervisor:* Ing. Jan Grégr



## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **David Zeman**  
Osobní číslo: **M12000103**  
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**  
Studijní obor: **Nanomateriály**  
Název tématu: **Vlákna a nanovlákna s elektricky vodivou vrstvou**  
Zadávající katedra: **Katedra chemie**

### **Z á s a d y   p r o   v y p r a c o v á n í :**

1. Provedte literární rešerši na téma elektricky vodivé vrstvy na vláknech a nanovláknech. Zaměřte se především na nanášení vodivých polymerů a kovových vrstev redukčním způsobem z roztoků.
2. Provedte vlastní experimenty nanosení elektricky vodivé vrstvy polypyrrolu, polyanilinu a stříbra na textilní a nanovláknennou vrstvu.
3. Charakterizujte získané produkty (změny elektrické vodivosti, vzhled a tloušťka vrstvy, efekt stínění elektromagnetického smogu).

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Hasan, M.M.B. et al. Development of conductive coated Polyether ether ketone (PEEK) filament for structural health monitoring of composites. Composites Science and Technology 88, listopad 2013, 7683.
2. Mičušík, Matej et al. Conductive polymer-coated textiles: The role of fabric treatment by pyrrole-functionalized triethoxysilane. Synthetic Metals 157, listopad 2007, 914923.
3. Pijanowska, Dorota G., Agnieszka Kossakowska, a Wladyslaw Torbicz. Electroconductive polymers in (bio) chemical sensors. Biocybernetics and Biomedical Engineering 31, 2011, 4357.

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Jan Grégr**

Katedra chemie

Konzultant bakalářské práce:

**Ing. Veronika Šafářová**

Katedra materiálového inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

**10. října 2014**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**15. května 2015**



prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.  
děkan





prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Liberci dne 10. října 2014

## Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

## Poděkování

Předně bych chtěl poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce **Ing. Janu Grégrovi** za rady, profesionální konzultace a pomoc při laboratorních pracích. Dále moc děkuji i konzultantce této práce **Ing. Veronice Šafářové, Ph.D.** za poskytnutí textilních materiálů, chemikálií a pracoviště na měření elektrických vlastností. Rovněž musím poděkovat **Ing. Janě Grabmüllerové** společně s **Ing. Pavlem Kejzlarem, Ph.D.**, kteří mi vytvořili hodnotné snímky z rastrovací elektronové mikroskopie. Nesmím zapomenout ani na **Ing. Zbigniew Rozek, Ph.D.**, který mi zhotovil několik vzorků napařovací technikou na svém pracovišti, a ani na **Mgr. Martina Slavíka, Ph.D.**, který mi pomohl při analýze chemického složení vytvořené vrstvy. Ovšem děkuji i své rodině a přátelům za důležitou podporu při studii.

## **Abstrakt**

V rámci této bakalářské práce byly nanесeny elektricky vodivé vrstvy na vlákna z polyesteru a nanovlákna z polymerního roztoku PVDF s cílem zlepšení jejich elektrických vlastností a efektu elektromagnetického stínění.

Nanesené vodivé vrstvy zahrnovaly kovy – stříbro, nikl, měď a hliník; polokov – grafit, anebo elektricky vodivý polymer – polypyrrol a polyanilin.

Literární rešerše pojednává o vytvoření nanovláken; vodivých polymerech a kovech, které byly v rámci práce nanášeny na vzorek a nakonec metodách charakterizace finálních produktů.

Klíčová slova: elektricky vodivé polymery, elektricky vodivé vrstvy, nanovlákna, textilní vlákna

## **Abstract**

The aim of this bachelor thesis was to prepare electrical conductive layers on surface of textile fibres made from polyester and nanofibers made from PVDF for improvement their electrical properties and shield electromagnetic field.

The created conductive layers included metals – silver, nickle, copper and aluminium; semimetal – graphite; or electrically conductive polymers – polypyrrole and polyaniline.

The literature research is focused on preparing nanofibres; conductive polymers and metals which were used as electric layer on the sample in this work and finally methods of descriptions of final products.

Keywords: electrically conductive polymers, electrically conductive layers, nanofibers, textile fibers



# Obsah

1	Teoretická část .....	14
2.1	Nanovláknna .....	14
2.1.1	Příprava nanovláken .....	14
2.1.1.1	Šablonová syntéza .....	15
2.1.1.2	Fázová separace .....	16
2.1.1.3	Elektrostatické zvlákňování (EZ) .....	17
2.1.1.4	Odstředivé zvlákňování (OZ) .....	20
2.1.1.5	Metoda tažení .....	21
2.2	Vodivé vrstvy na vláknech a nanovláknnech .....	22
2.3	Elektricky vodivé polymery .....	22
2.3.1	Polypyrrol (PPy) .....	24
2.3.2	Polyanilin (PANI) .....	26
2.4	Kovové vrstvy na vláknech .....	27
2.4.1	Stříbření .....	28
2.4.2	Mědění .....	29
2.4.3	Niklování .....	30
2.5	Měření elektrických vlastností vláken a textilií .....	31
2.5.1	Délková rezistivita .....	31
2.5.2	Povrchová rezistivita .....	31
2.5.3	Objemová rezistivita .....	32
2.6	Další vhodné metody pro charakterizaci vláken s elektrovodivou vrstvou .....	33
2.6.1	Elektromagnetické stínění .....	33
2.6.2	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) .....	35
3	Experimentální část .....	35
3.1	Nanesení polypyrrolové vrstvy na polyesterovou textilií .....	35

3.1.1	Obecné informace .....	35
3.1.2	Popis postupu .....	36
3.1.3	Hodnocení připravených vzorků .....	37
3.2	Nanesení polyanilinové vrstvy na polyesterový substrát .....	39
3.2.1	Obecné informace .....	39
3.2.2	Popis postupu .....	39
3.2.3	Hodnocení připraveného vzorku .....	40
3.3	Nanesení stříbrného filmu na polyesterový substrát .....	42
3.3.1	Obecné informace .....	42
3.3.2	Popis postupu .....	42
3.3.3	Hodnocení připravených vzorků .....	44
3.4	Nanesení stříbrné vrstvy na polyesterová vlákna s polypyrolem .....	47
3.4.1	Hodnocení připraveného vzorku .....	47
3.5	Nanesení niklové vrstvy na polyesterová vlákna .....	49
3.5.1	Obecné informace .....	49
3.5.2	Popis postupu .....	50
3.5.3	Hodnocení připraveného vzorku .....	50
3.6	Napaření Al, C a Cu vrstvy na polyesterová vlákna .....	53
3.6.1	Obecné informace .....	53
3.6.2	Popis postupu .....	53
3.6.3	Hodnocení napařených vrstev .....	53
3.7	Nanášení vrstev na nanovlákná .....	55
3.7.1	Rámeček reaktoru polymerace .....	55
3.7.2	PVDF nanovlákná .....	56
3.7.3	Nanesení stříbrného filmu na nanovlákná PVDF .....	57

4	Výsledky a diskuze.....	58
4.1	Porovnání efektu elektromagnetického stínění .....	58
4.2	Porovnání povrchové rezistivity .....	59
4.3	Porovnání objemové rezistivity.....	60
4.4	Bezúspěšné měření .....	60
4.5	Další zkoumání.....	60
5	Závěr.....	61
6	Seznam literatury.....	62
7	Seznam obrázků.....	65
8	Seznam tabulek.....	66
9	Seznam grafů .....	67

## Seznam zkratk

OZ	odstředivé zvlákňování
EZ	elektrostatické zvlákňování
PPy	polypyrrol
PANi	polyanilin
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
O	osnova
U	útek
PVDF	polyvinylidenfluorid

## Úvod

Na téma elektricky vodivých vláken resp. nanovláken bylo publikováno již mnoho odborných článků ve světově respektovaných časopisech. Přesto je toto téma stále zajímavé a pořád je co zkoumat.

Svět nanovláken zažívá v současné době obrovský boom, ať už díky objevu jednoduché výroby popř. díky svým jedinečným vlastnostem – vysoký měrný povrch či velký obsah póru. K těmto dvěma vlastnostem by nebylo od věci přidat ještě lepší elektrickou vodivost, a to nanosením elektricky vodivé vrstvy v podobě kovu příp. vodivého polymeru.

Aplikace těchto nanostruktur má široké spektrum uplatnění – velké očekávání jsou jak v medicíně, ve světě automobilismu, elektronice, filtraci, tak i v dalších mnoha oborech lidské činnosti.

Před samotnou aplikací elektricky vodivých nanovláken resp. vláken je nutné provést jejich dostatečnou charakterizaci. Jedná se zejména o změření nanosené vrstvy, soudržnost, elektrická vodivost, efekt elektromagnetického stínění, který je dnes od vláken v některých případech vyžadován (speciální oděvy).

Cílem této práce je nanést elektricky vodivou vrstvu na vlákna resp. nanovlákná, a sice metodou bezproudového pokovování; charakterizovat výsledné produkty – změny elektrické vodivosti, vzhled, tloušťka vrstvy a v neposlední řadě změřit změny ve stínění elektrosmogu.

# 1 Teoretická část

## 2.1 Nanovláknna

Charakteristickým rysem nanovláknna je jeho průměr, který se pohybuje v rozmezí 100 až 800 nm.

### 2.1.1 Příprava nanovláken

Jako surovina se dá použít asi 50 syntetických a přírodních polymerů. První pokusy o výrobu nanovláken jsou datovány mezi lety 1934 až 1944. Roku 1966 Simon, jenž patentoval přístroj na výrobu ultratenkých a ultralehkých nanovláknenných tkanin s různými vzorky při použití elektrického zvlákňování. Ten zjistil, že vlákna z nízkoviskózních roztoků měla tendenci se zkracovat a zjemňovat, zatímco vlákna z vysoceviskózních roztoků byla poměrně stále spojitá. V roce 1971 Baumgarten zhotovil přístroj k elektrovlákňování akrylických vláken s průměrem v rozmezí 0,05 – 1,1 mikronů. [1] Zvlákňovaná kapka se uvolňovala z kapilárové trubky z nerezové oceli a její stálá velikost byla udržována úpravou příváděcí rychlosti infuzní pumpy. Kapilárová trubka byla spojena s elektrodou o vysokém napětí, zatímco vlákna byla zachycována na uzemněné kovové cloně. Na tyto badatele a především na jejich následníky ve firmách Reneker a Chun a Larronda a Manley navázal výzkumnou činnost tým profesora Oldřicha Jirsáka z Technické univerzity v Liberci, Katedry netkaných textilií a nanovláknenných materiálů. [5]

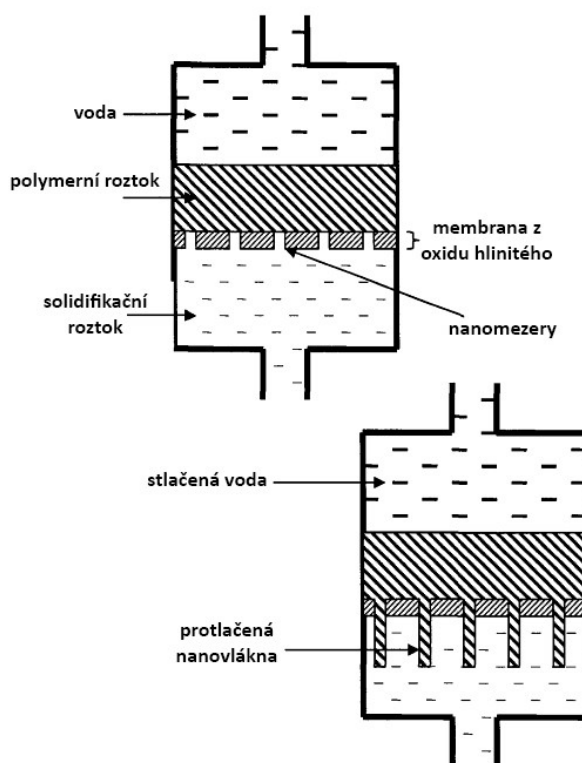
**Tab: 1 Vliv použité metody na vlastnosti vlákna [4]**

Metoda	Průměr vlákna	Délka vlákna
<i>Metoda tažení</i>	od 2 nm po 100 nm	od 10 μm až po milimetry
<i>Odstředivé zvlákňování</i>	4,5 nm až 500 nm	až desítky metrů [10]
<i>Šablonová syntéza</i>	100 nm	asi 10 μm
<i>Elektrostatické zvlákňování</i>	od 3 nm až po 1000 nm	od několika centimetrů po metry

<i>Fázová separace</i>	od 50 nm po 500 nm	souvislá síť
------------------------	--------------------	--------------

### 2.1.1.1 Šablonová syntéza

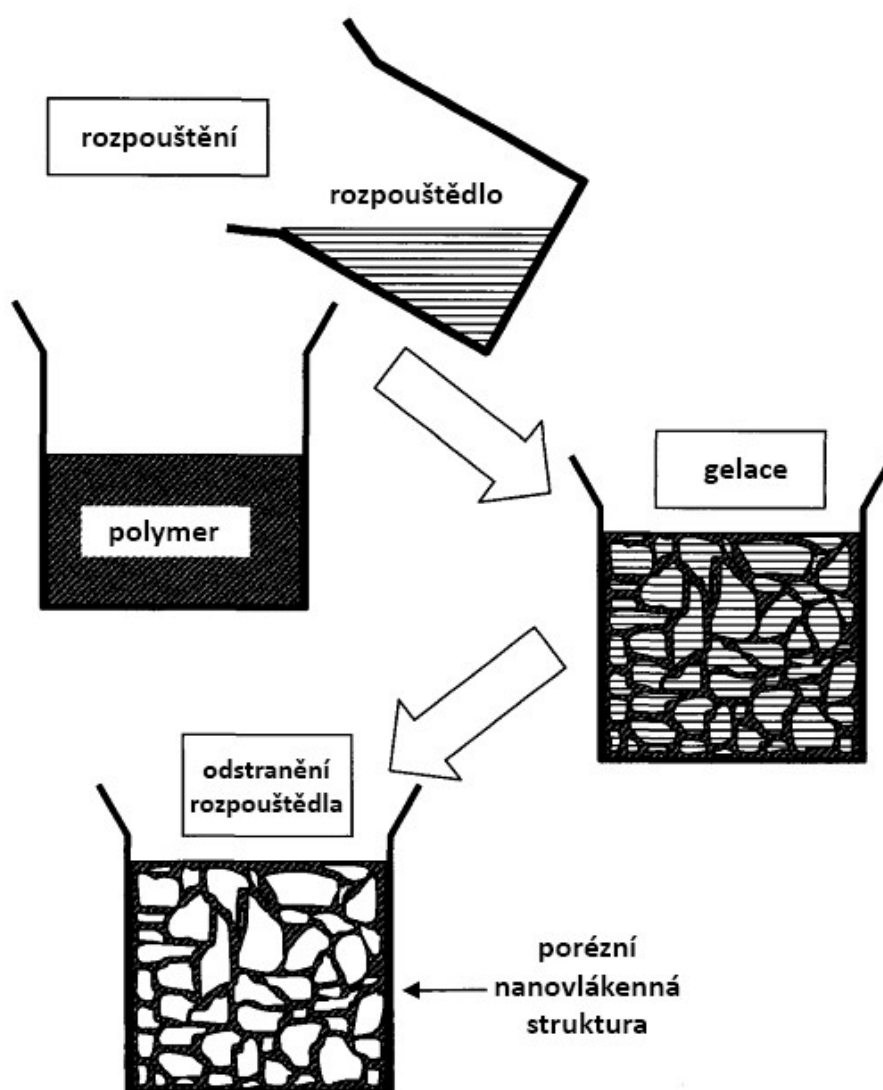
Tento způsob získání nanovláken je principiálně velmi jednoduchý. Do nádoby, která má na obou koncích kruhový otvor o průměru několika centimetrů, se nalije solidifikační roztok. Ten tu má funkci z polymerního roztoku vytvořit pevnou fázi. Mezi solidifikačním roztokem a polymerním roztokem se nachází membrána zhotovená z oxidu hlinitého, v které jsou vytvořeny mezery o rozměrech nanometrů. Na membránu se přivede polymerní roztok a nakonec se celá nádoba dolije destilovanou vodou po okraj horního otvoru. Vlivem tlaku vody se rovnoměrně začne protlačovat polymerní směs skrze membránové „sít“o. Jakmile se protlačený polymer dostane do kontaktu se solidifikačním roztokem, začne tvrdnout, a tak vzniknou nová vlákna. Popsaný proces je dobře patrný z nákresu aparatury. Viz Obr: 1.



Obr: 1 Princip šablonové syntézy, upraveno [4]

### 2.1.1.2 Fázová separace

Kompletní proces lze shrnout do pěti hlavních kroků. V první řadě se připraví rozpouštědlo. V druhém kroku se připravené rozpouštědlo v malém množství nalije na polymerní roztok. Působením rozpouštědla na polymerní roztok dojde k zesíťování struktury. Tomuto kroku se říká gelace. Vzniklý gel se dále promyje několikrát destilovanou vodou, abychom se zbavili přebytku rozpouštědla. Dále se gel nechá vysušit v mrazícím boxu po určitou dobu, která závisí na použitém polymeru. V konečné fázi se zmrzlý gel nechá vysušit ve vakuu, a tím vznikne porézní nanovlákněná struktura. Popsaný mechanismus je znázorněn na Obr. 2.



Obr: 2 Postup při fázové separaci



### 2.1.1.3 Elektrostatické zvlákňování (EZ)

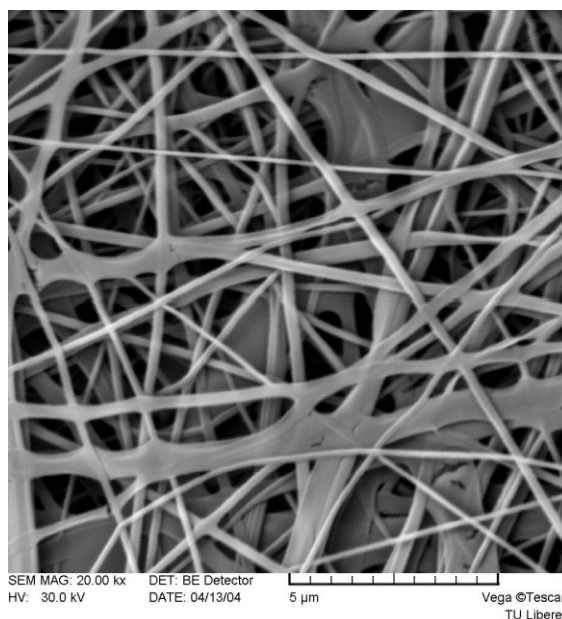
Nejjednodušším způsobem, jak vytvořit nanovlákenou strukturu, je metoda zvaná elektrické zvlákňování. Tato metoda je také poměrně dlouho známá. Byla poprvé pozorovaná již roku 1897 a roku 1934 si ji nechal patentovat Formhals. [1]

Tato metoda se provádí za běžné pokojové teploty a tlaku. Pokud provádíme EZ polymerního roztoku, který má nepříjemný nebo zdraví škodlivý zápach, pak umístíme zvlákňovací aparaturu do komory s odsáváním. [1]

Jako vzorek, z kterého chceme „utkat“ nanovláknو, se používají různé typy syntetických polymerů, přírodních polymerů, směsí bílkovin s nukleovými kyselinami, nebo i polysacharidy.

Existují tři typy této metody. Buď zvlákňování ze stříčky resp. trysky, z trnu resp. kovové tyčky, nebo z válečku, tj. technologie Nanospider.

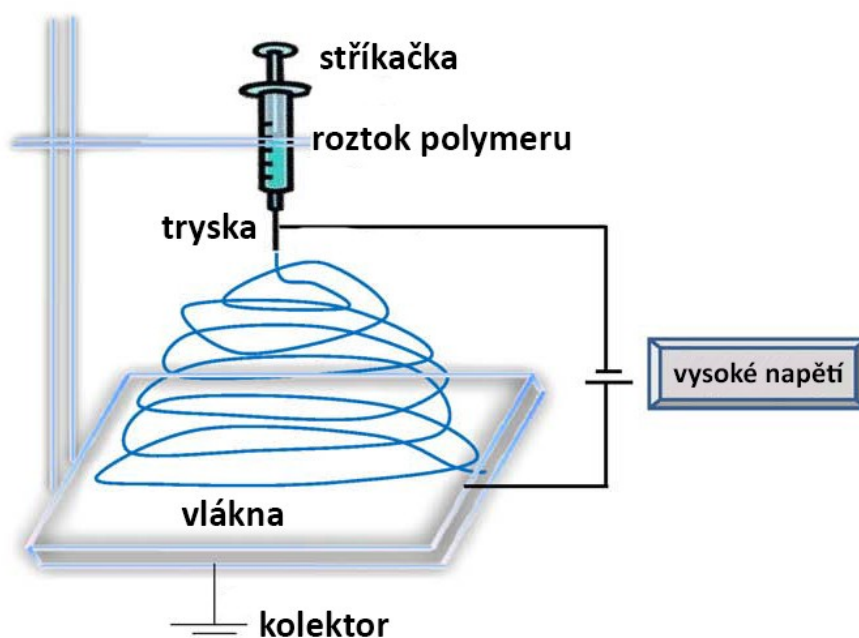
Fyzikální princip této metody spočívá v tom, že je nejprve nutné polarizovat vzorek, kterým je zpravidla polymerní roztok nebo tavenina. Polarizace se provede tak, že se vzorek umístí do homogenního elektrostatického pole. Tím dosáhneme vzniku záporných resp. kladných nábojů. Na elektrodě (zde anoda), kde je nanesený vzorek, se přivede elektrický proud o vysokém napětí (až 50 kV). Při určité hodnotě napětí dojde k vytvoření tzv. Taylorova kužele. Z konce takto vzniklého kužele se uvolňuje svazek, jenž se dále dělí na vlákna o průměru stovek nanometrů. K rozdělování svazku dojde díky shodným nábojům, kterými jsou vlákna nabita. Vlákna se dále zachycují na substrát, kterým bývá textilie nebo to může být i obyčejný papír. Při tvorbě nanovláken je absolutně nezbytná přítomnost substrátu, protože vrstva, která se touto cestou vytvoří je velice tenká a jemná, a tudíž sama o sobě by nebyla vůbec stabilní. [1]



**Obr: 3 Nanovlákná PAN pod SEM (převzato z internetu) [3]**

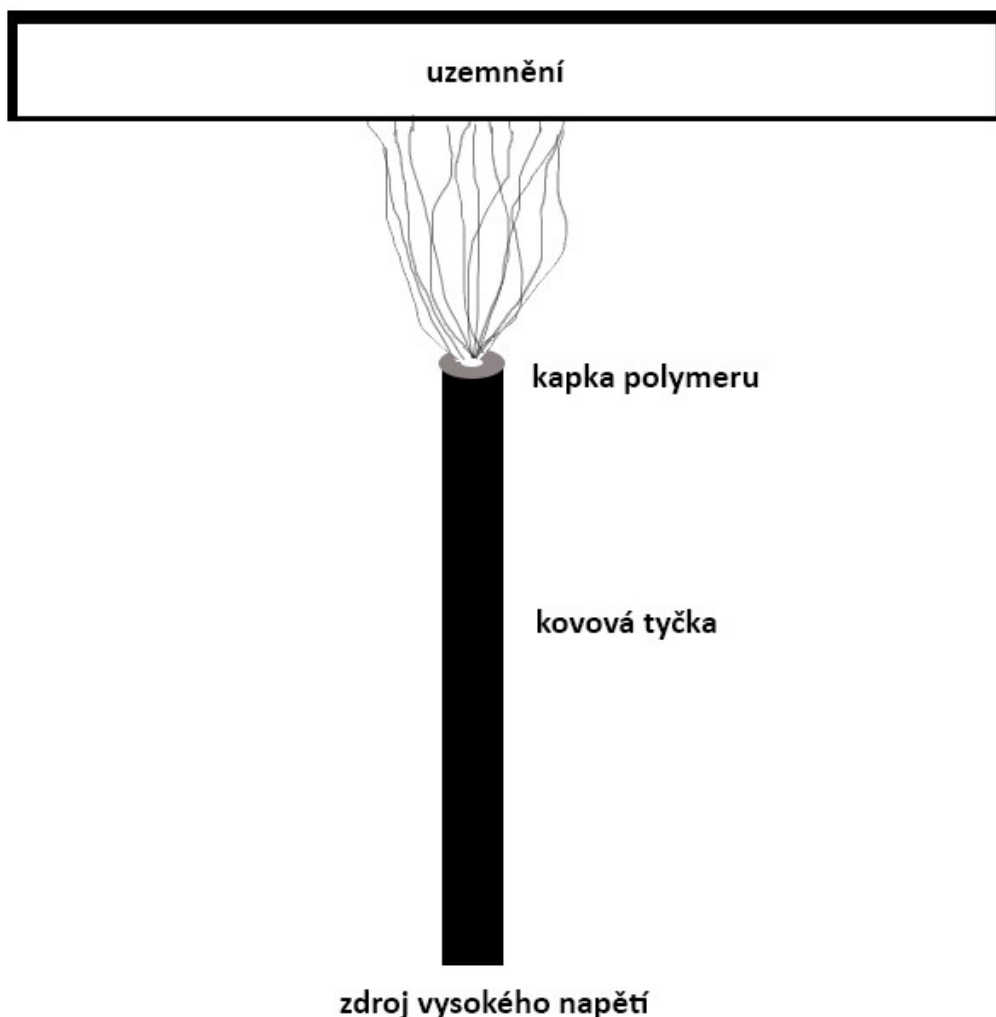
Dále zde popíši jednotlivé způsoby EZ.

1. *Zvlákňování z jehly*: Zde je jako elektroda zvolena jehla injekční stříkačky. Dávkovačem je rovnoměrným pohybem vytlačován polymerní vzorek, který je následně zvlákněn. Schéma aparatury na Obr: 4.



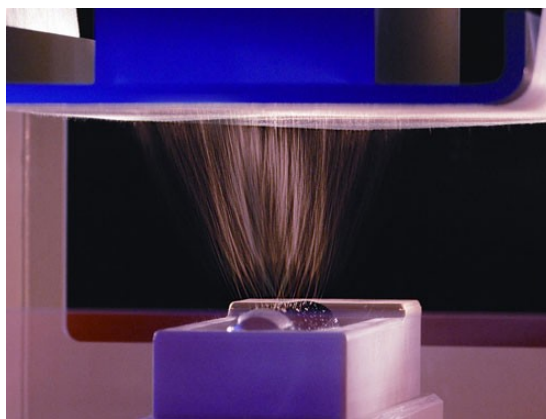
**Obr: 4 Princip zvlákňování z jehly, upraveno [1]**

2. *Zvlákňování z trnu*: Zde je jako elektroda zvolena kovová tyčka. Na konec této tyčky se nanese vzorek. Nad elektrodou je umístěn kolektor, na němž se tvoří vlákna. Zvlákňování probíhá v tomto případě ve vertikální poloze a navíc odspoda nahoru. Metoda je však vhodná pouze pro přípravu menších vzorků. Schéma aparatury na Obr: 5.



**Obr: 5 Princip zvlákňování z trnu**

3. *Zvlákňování z válečku*: Zde je jako elektroda zvolen kovový váleček. Ten se otáčí kolem své osy rovnoměrnou rychlostí, zároveň je umístěn ve vaničce s polymerní taveninou. Vzorek je posléze nanášen na váleček a dále zvlákňován. Touto metodou se proslavil výzkumný tým na Technické univerzitě v Liberci, který si ji nechal roku 2003 patentovat. Schéma aparatury Obr: 6.

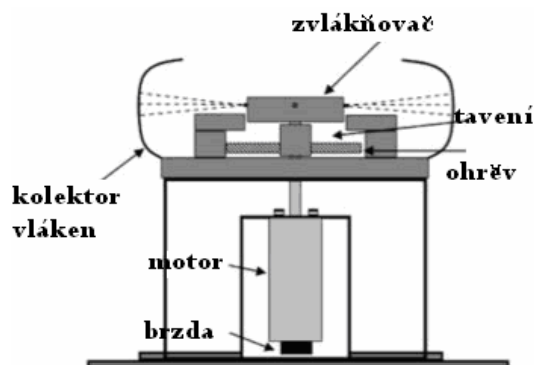


**Obr: 6 Nanospider v provozu [2]**

#### **2.1.1.4 Odstředivé zvlákňování (OZ)**

Tato metoda byla vyvinuta relativně v nedávné době. Zasloužili se o ni roku 2006 výzkumníci pod vedením Kareno Losaona na Texaské univerzitě. Účelem jejich výzkumu bylo vyvinout daleko univerzálnější a výkonnější metodu, než kterou je EZ. [11]

Podstatou OZ je zvlákňovací komora, v které jsou umístěné dvě trysky. Tekutý polymer je vytlačovaný působením odstředivé síly těmito tryskami do okolí OZ. Ten je po výstupu strháván proudícím vzduchem a ukládaný na okolní válcový kolektor v podobě vláken. Rozdělení proudu v nanovlákná je zajištěné prouděním vzduchu a elektrostatickým odpuzováním. Elektrostatické pole vzniká triboelektrickým nábojem vytvořeném třením v trysce s okolním vzduchem. [10], [11] Schéma procesu je patrné na Obr: 7.

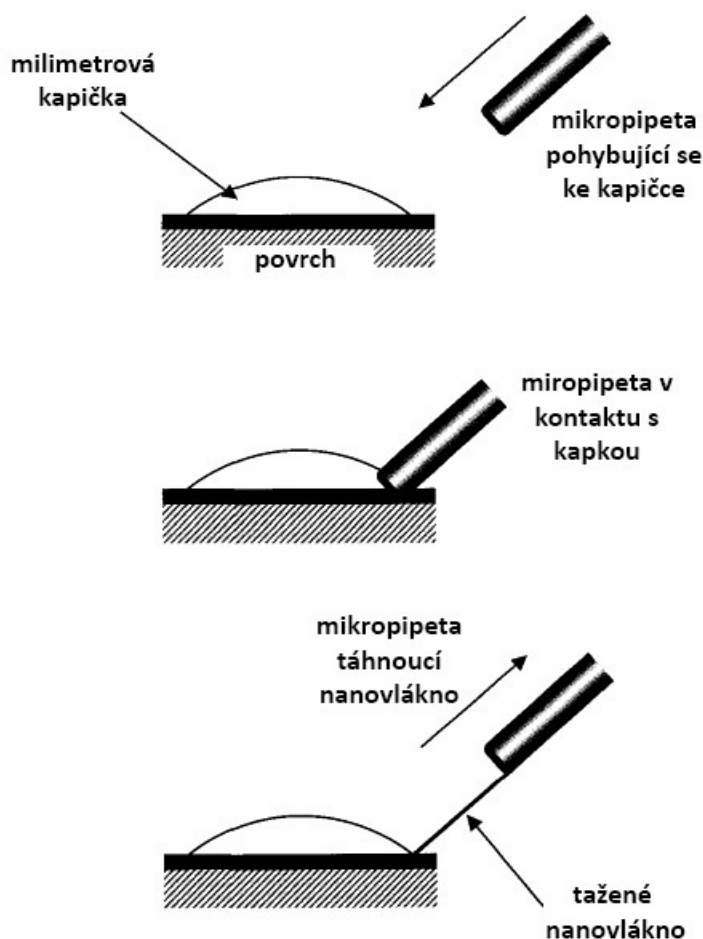


**Obr: 7 Aparatura odstředivého zvlákňování**

### 2.1.1.5 Metoda tažení

Metoda tažení je velice pracnou metodou za předpokladu, že proces provádíme manuálně, nicméně ve své podstatě je hodně primitivní. Má ovšem oproti předchozí metodě i několik výhod, a sice že takto připravíme určitý počet vláken a také v uspořádaném stavu. Vlákná jsou k tomu ještě paralyzována. [4]

Na začátek je zapotřebí vytvořit dvě kapky polymerního roztoku. Do jedné kapky ponoříme jehlu příp. pipetu, následně pomalým tažením vytáhneme vlákno. Jehlu (pipetu) s vláknem přemístíme do druhé kapky. Postup opakujeme, dokud nemáme námi požadované množství vláken. Schéma celého procesu je znázorněn na Obr: 8.



**Obr: 8 Získávání vlákna metodou tažení, upraveno [4]**

Výše popsaná metoda je dnes již plně zautomatizovaná. Na zautomatizování se podílela výzkumná skupina Technické univerzity v Liberci. Kromě toho, že daný stroj dokáže

vytvořit vlákna, tak rovněž dokáže charakterizovat produkt, tj. počet, délku či průměr vláken.

## **2.2 Vodivé vrstvy na vláknech a nanovlákních**

### **2.3 Elektricky vodivé polymery**

Vodivý polymer je druh polymeru, který se chová jako vodič příp. polovodič elektrického proudu. Běžné polymery jsou elektricky nevodivé (např.: polystyren, polyethylen nebo polymethylmethakrylát). Mají totiž pevně vázané valenční  $sp^3$  hybridizované elektrony. Existují ale i tzv. konjugované polymery (kupř.: polypyrrol, polyanilin a další viz Obr: 9), u nichž se ve struktuře pravidelně střídají jednoduché a dvojné vazby. Valenční elektrony u této skupiny polymerů mají tedy hybridizaci typu  $sp^2$ , čili ve struktuře se nachází delokalizované elektrony. I přes tuto vlastnost bývají za normálních okolností tyto polymery izolanty. Aby se z nevodivých polymerů staly polymery vedoucí elektrický proud, je nutné do jádra polymeru zavést jinou sloučeninou, která je schopná elektrony dodat (donor) nebo naopak z jádra elektrony vytrhnout (akceptor). K těmto účelům se používají alkalické kovy nebo halogeny.

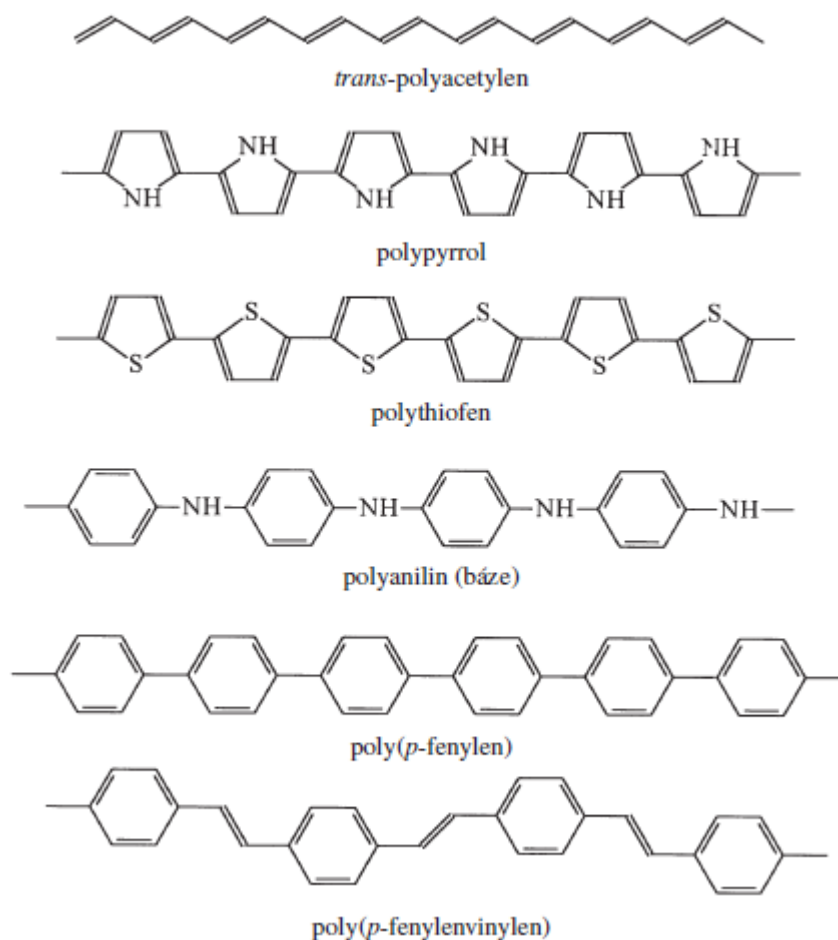
Proces, kterým zavádíme do struktury polymeru jinou sloučeninu, se nazývá dopování. Látky, které do polymeru zavádíme za účelem zlepšení elektrické vodivosti, se nazývají dopanty.

Elektrickou vodivost polymerů lze do jisté míry ovlivnit metodami přípravy, molekulovou hmotností a dalšími vnějšími podmínkami. Řetězec může rovněž obsahovat strukturní vady. Další velký vliv při přípravě může způsobit teplota, použité rozpouštědlo, velikost oxidačního potenciálu nebo přítomnost dalších přísad.

Z výše uvedeného je tedy jasné, že elektrická vodivost se pohybuje ve velkém rozpětí. Může dosahovat hodnot typických pro izolanty ( $10^{-8}$  S/cm), ale i hodnot podobných vodivost kovů ( $10^3$  S/cm) [6]

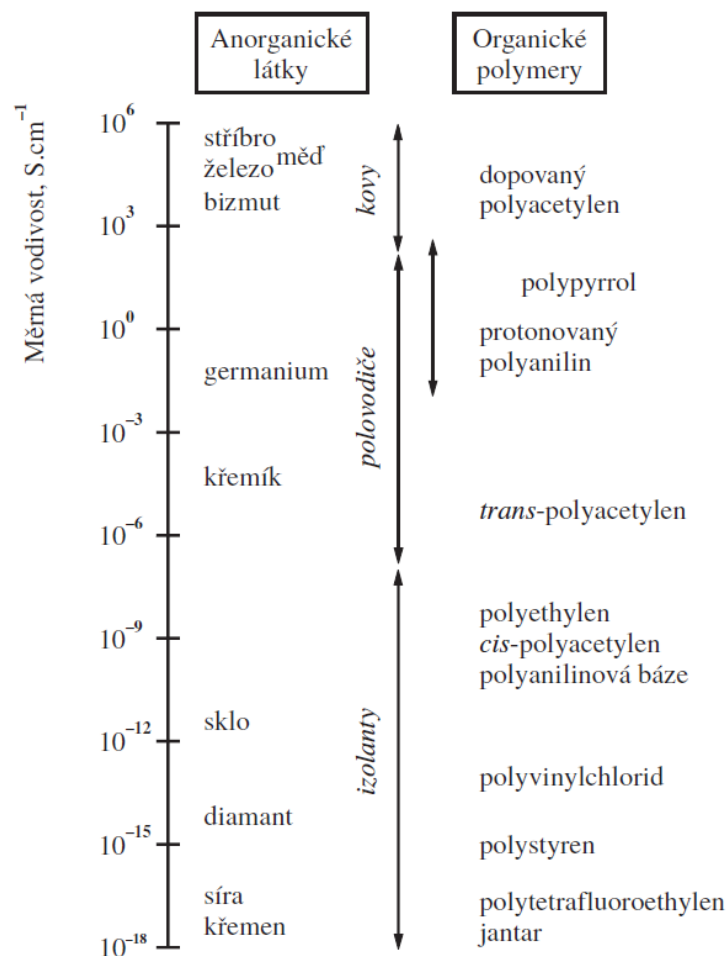
Přestože vodivé polymery vykazují podobné hodnoty elektrické vodivosti jako anorganické polovodiče, není cílem dalšího studia polymerů vymýtit anorganické polovodiče ze současného užití v elektrotechnice. Největší výhodou polymerů oproti

anorganickým polovodičům je ta, že jsou schopny měnit svou strukturu, a tedy i své vlastnosti vlivem vnějších podmínek. [6]



**Obr: 9** Nejběžnější vodivé polymery [6]

Dnes se nejčastěji připravují vodivé polymery oxidací příslušného monomeru. Oxidaci dále rozlišujeme na chemickou, pomocí oxidačních činidel a elektrochemickou.



**Obr: 10 Porovnání měrné elektrické vodivosti polymerů s polokovy**

### 2.3.1 Polypyrrol (PPy)

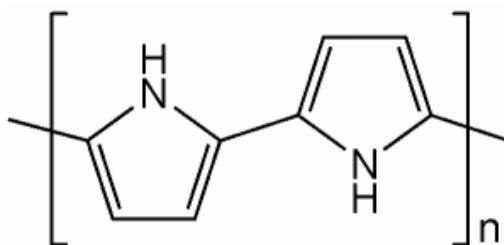
Mezi nejdostupnější vodivé polymery patří polypyrrol. Základní surovinou pro PPy je jeho tzv. monomer, tj. pyrrol. Monomer této sloučeniny tvoří pětičlenný aromatický heterocyklus, v němž se nachází dusík coby heteroatom. Lze nalézt v černouhelném dehtu, z něhož byl poprvé izolován v roce 1834. V přírodě je běžnou součástí např.: hemoglobinu, chlorofylů nebo žlučových barviv. Má schopnost samovolně přecházet na polymer, a to vlivem vzdušného kyslíku a viditelného světla. Cyklus pyrrolu obsahuje 6 elektronů, a protože jsou delokalizovány v rámci celého kruhu, tak molekula vyhovuje podmínkám aromaticity. Na rozdíl od benzenu má pyrrol nerovnoměrně elektrony rozloženy. Příčinou slabé bazicity molekuly je volný elektronový pár u atomu dusíku, jenž je zapojen do konjugovaného systému  $\pi$ -elektronů v heterocyklu. [9]



**Tab: 2 Základní charakteristika pyrrolu [7]**

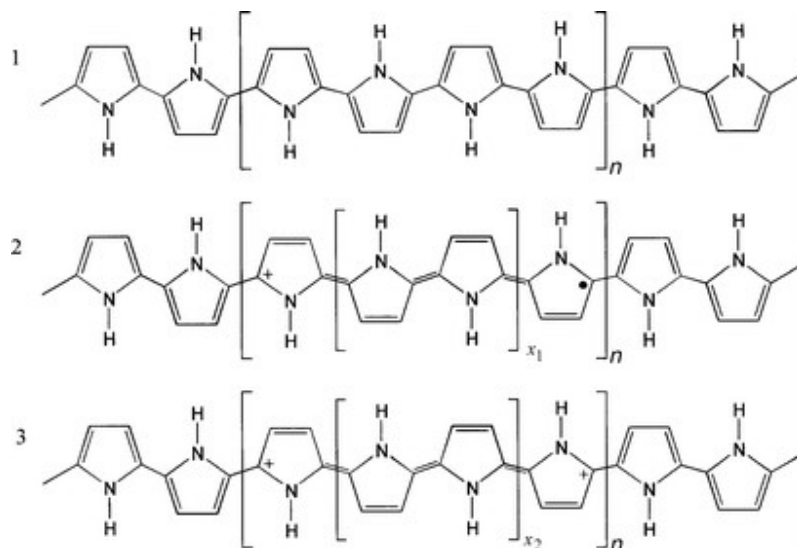
Vlastnost	Hodnota
<i>Skupenství</i>	kapalina
<i>Barva</i>	bezbarvá
<i>Bod tání</i>	- 24 °C
<i>Bod varu</i>	131 °C
<i>Viskozita</i>	$1,31 \cdot 10^{-3}$ Pa.s
<i>Hustota</i>	0,967 g/cm <sup>3</sup>
<i>Povrchové napětí (pyrrol-vzduch)</i>	37,1 mN/m

Samotný PPy má dobré elektrické vlastnosti, má však málo reaktivní povrch. Vyznačuje se dosti nepolárním povrchem, není moc hydrofilní. Nejzajímavější vlastností této sloučeniny je ale snadné nanášení na povrchy různých materiálů. Jednoduchými způsoby lze povrstvovat kupř.: textilní vlákna, disperzní částice nebo kompaktní materiály. Prvními pokusy o vznik vodivého polymeru PPy se proslavil R. McNeill v roce 1963. Výsledku dosáhl pyrolýzou tetrajodopyrrolu. [9]

**Obr: 11 Strukturní vzorec PPy [8]**

Pyrrolová jádra jsou spojena v  $\alpha$  polohách. PPy tvoří černý prášek, který je špatně rozpustný v kresolech nebo dimethylsulfoxidu. Do roztoku je velice obtížné PPy převést. Makromolekula přechází z aromatické do chinoidní struktury a naopak, což je způsobeno rezonanční strukturou. Dopováním zvyšujeme oxidační stav PPy, a tedy do jeho struktury zavádíme volné nosiče náboje. Typickými dopanty jsou objemné organické či anorganické anionty. Ty se do struktury polymeru přímo zapojují iontovou

vazbou, čímž kompenzují kladný náboj polymerní molekuly. Dopovaný PPy vytváří vždy z několika pyrrolových kruhů radikál-kationt (tzv. polaron), nebo dikationt (bipolaron). Polarony a bipolarony se vyznačují elektrickou vodivostí, která je dána právě přítomností volných nosičů náboje a jeho pohyblivostí. [9]



**Obr: 12 PPy v základní stavu (1), dopovaný PPy - polaron (2), bipolaron (3) [9]**

### 2.3.2 Polyanilin (PANI)

PANI je vůbec nejstarší synteticky připravený polymer. Čistý monomer byl získán pyrolytickou destilací indiga již roku 1826 německým vědcem Unverdorbenem. Zelené oxidační produkty této sloučeniny popisoval Fritzsche, což byl polymer nikoliv samotný monomer, jak se sám vědec domníval. Modrého zbarvení produktu dosáhl roku 1862 britský toxikolog Letheby. Modré zbarvení bylo způsobeno elektrochemickou oxidací. Názvy jednotlivých oxidačních forem, tj. leukoemeraldin, emeraldin a pernigranilin, mají své vlastní názvy inspirované z oboru mineralogie.

Jednotlivé formy PANI se navzájem liší stupněm oxidace nebo protonace. Různým dodáním resp. odebráním elektronů chemickou příp. elektrochemickou cestou vede k vzniku různých produktů s různou chemickou strukturou, odlišnou elektrickou vodivostí, jiným zbarvením nebo stabilitou. Dobrým příkladem je reakce emeraldinové báze s kyselinou, při které se zachová počet elektronů, ale změní se jejich rozložení uvnitř řetězce, což vede k nárůstu měrné vodivosti o osm až deset řádů. (Obr: 10)

## **2.4 Kovové vrstvy na vláknech**

Cílem nanášení kovových vrstev na vlákna je pozitivně změnit jeho vlastnosti - pevnost, stabilita, vzhled, lesk, tvárnost, ale zejména jeho elektrickou vodivost. Samotné vlákno se totiž chová jako téměř čistý izolant. To je způsobeno skutečností, že všechny valenční elektrony jsou pevně vázané k atomovému jádru, nebo jsou sdílené v kovalentních vazbách. Zavedením kovové vrstvy na vlákno se jednak změní struktura povrchu, a jednak se elektricky zvodí povrch vlákna, o což jde při nanášení prioritně.

V současné době se nejvíce v oblasti dezinfekčních metod používají metody tepelné, chemické, mechanické, elektrolytické nebo metoda ozařování. Více či méně zmíněné metody nejsou příliš ekologické. Z toho důvodu se uvažuje o vyvinutí postříbřeném textilu, který by mohl někde nahradit tyto metody. Navázané stříbro na vlákno dokáže bojovat proti nebezpečným bakteriím, a tím chránit životy. Aplikace postříbřených materiálů zajistí vyšší ochranu a zároveň sníží výrobní náklady ve srovnání s běžnými dekontaminačními technologiemi. Dnes již existující filtrační materiál sestávající ze stříbrných polyamidových vláken na jejím povrchu a z nepostříbřených vláken polyesteru byl použit pro mnoho účelů - těsnění ve vodních cirkulacích v papírových pumpách, v chladících vodních cirkulacích nebo v udržovacích zařízeních teploty na operačních sálech. [12]

Podstatou chemického (bezproudového) pokovování je vylučování ušlechtilějšího kovu na povrch kovu méně ušlechtilého vlivem rozdílu potenciálů v roztoku, nebo vyredukováním kovu z jeho soli příslušným redukčním činidlem. Pokovovací lázeň se nejčastěji skládá ze soli kovu, který má být vyloučen a z redukčního činidla, které redukuje kovovou sůl na kov. Chemicky lze vylučovat povlaky téměř všech kovů. Výhodou chemického pokovování je především to, že není potřeba složitých zařízení a vlastní práce je jednoduchá. Velkou předností je neomezená hloubková účinnost lázně, to znamená, že lze pokovovat i členité předměty v dutinách (např. v potrubí ap.). Nevýhodou tohoto typu pokovení je menší vylučovací rychlost a to, že při provozu dochází k vyčerpávání lázně. Proto je nutné lázeň regenerovat, což bývá obtížné. Chemicky lze kovové povlaky v podstatě vylučovat těmito způsoby: [16]

1. **ponorem** do roztoků kovových solí, většinou síranů, za studena i za tepla. Proces trvá většinou jen několik vteřin, při delším ponoru vznikají málo přilnavé a tlusté povlaky
2. **potíráním**, přičemž se roztok na upravovaný předmět natírá (popř. společně s práškem kontaktního kovu). Je variantou pokovování ponorem pro rozměrné předměty, kde by bylo příliš nákladné pořizování velké vany.
3. **vyvařováním**, tj. ponorem do vroucích roztoků kovových solí. Tyto lázně vylučují dobře přilnavé tenké vrstvy, ale velmi pomalu.
4. **kontaktem**, tj. pokovovaný základní kov je vodivě spojen s elektronegativním materiálem (např. Al, Zn). Kontaktní kov se rozpouští a ušlechtlejší kov je z roztoku vytěšňován a usazuje se na pokovovaném ponořeném předmětu. Tohoto způsobu se používá pro kovy, které se jinými způsoby špatně vylučují, případně pro dosažení větších tloušťek povlaku.
5. **redukci** - přidavkem redukčních chemikálií do roztoku kovové soli umožňujeme vyredukování kovu, jež se pak vylučuje na kovovém nebo nekovovém základním předmětu. Vzniklé povlaky mají dobrou přilnavost a podle doby pokovení mohou být libovolně tlusté. V závislosti na velikosti předmětu se pracuje ponorem, potíráním nebo postřikem.

Nutno podotknout, že metody 2, 3, 4 nefungují u textilií, ale jen u kovových předmětů

V jednotlivých podkapitolách bude podrobněji pojednáno o konkrétních kovech, které mají nebo by měly potenciální uplatnění.

#### 2.4.1 Stříbření

Samotné stříbření se provádí redukcí z roztoku dusičnanu stříbrného, přičemž jako redukční činidlo se nejběžněji laboratorně používá glukosa. Touto metodou lze získat poměrně souvislou vrstvu s dostatečně tlustým nánosem.

Díky dobré elektrické vodivosti bylo stříbro vybráno proto, aby bylo naneseno na PES resp. nanovlákná, pro dodání elektrických vlastností. Vedlejším záměrem bylo pak

využití jako odstínění elektromagnetického smogu. Je také známo, že má antibakteriální účinky, čímž by se mohlo velice dobře uplatnit ve výrobě textilních oděvů.

**Tab: 3 Základní vlastnosti stříbra [20]**

<b>Relativní atomová hmotnost</b>	107,8682
<b>Hustota</b>	10,49 g/cm <sup>3</sup>
<b>Měrná elektrická vodivost</b>	$6,8 \cdot 10^7$ S/m
<b>Teplota tání</b>	961,78 °C (1234,93 K)
<b>Teplota varu</b>	2162 °C (2435 K)
<b>Měrný elektrický odpor</b>	15,87 nΩ·m
<b>Tepelná vodivost</b>	429 W/m/K

#### 2.4.2 Mědění

Význačnou vlastností mědi je její výborná elektrická a tepelná vodivost viz Tab: 4 Základní vlastnosti mědi [21]. Ani vodou, ani vodnými roztoky solí a kyselin není měď korodována, pokud tyto roztoky nemají oxidační účinek. Vlivem oxidačních činidel, včetně atmosferického kyslíku, přechází měď na oxidy, které jsou na rozdíl od kovové mědi rozpustné v řadě kyselin. Vlastnosti vyloučených měděných povlaků jsou v podstatě závislé na jejich struktuře. Všeobecně se z kyselých lázní vylučují převážně hrubozrnné a měkké a vláčné povlaky, kdežto z kyanidových mnohem tvrdší jemnozrnné povlaky. Měděné povlaky se používají jako mezivrstva při ochranném nebo dekorativním pokovování, především niklování, stříbření nebo v galvanoplastice jako samostatný dekorativní povlak.

Námi zkoušené bezproudové mědění bylo bezúspěšné. O celém výsledku práce podrobně v diskuzi.

**Tab: 4 Základní vlastnosti mědi [21]**

<b>Relativní atomová hmotnost</b>	63,546
<b>Hustota</b>	8,94 g/cm <sup>3</sup>
<b>Měrná elektrická vodivost</b>	$6 \cdot 10^7$ S/m
<b>Teplota tání</b>	1084,62 °C (1357,77 K)

<b>Teplota varu</b>	2562 °C (2835 K)
<b>Měrný elektrický odpor</b>	16,78 nΩ·m
<b>Tepelná vodivost</b>	386 W/m/K

### 2.4.3 Niklování

Niklování patří díky svému lesklému vzhledu v první řadě k dekorativním povlakům se širokou škálou uplatnění, ale může poskytovat i základní antikorozi ochranu.

Chemické niklování je autokatalyticky řízený proces vylučování vrstvy na pevný substrát, nejčastěji kovové, ale i nevodivé materiály. Na rozdíl od galvanických procesů, kde dochází k depozici kovu na katodě průchodem elektrického proudu elektrolytem a redukcí kovových iontů prošlým elektrickým nábojem, je tento děj čistě chemický. K redukcí  $\text{Ni}^{2+}$  iontů dochází za určitých podmínek (pH, teplota), na základě rozdílu přirozených potenciálů a za přispění přidaného chemického redukovala v lázni. Nanosená vrstva ve srovnání s niklovou vrstvou získanou galvanickým (elektrolytickým) procesem vykazuje odlišné vlastnosti. Jelikož je celý proces řízen čistě chemicky, dochází k vytváření vysoce homogenních, jemně strukturovaných Ni vrstev i u tvarově složitějších součástí. U galvanického procesu působí kritický faktor rozdílné proudové hustoty elektrického náboje, který má za následek nerovnoměrné pokovování. K bezproudovému niklování se využívá tzv. niklíku, což je směs solí obsahující nikl.

**Tab: 5 Základní vlastnosti niklu [22]**

<b>Relativní atomová hmotnost</b>	58,69
<b>Hustota</b>	8,908 g/cm <sup>3</sup>
<b>Měrná elektrická vodivost</b>	$1,4 \cdot 10^7$ S/m
<b>Teplota tání</b>	1455 °C (1728 K)
<b>Teplota varu</b>	2913 °C (3186 K)
<b>Měrný elektrický odpor</b>	69,3 nΩ·m
<b>Tepelná vodivost</b>	90,9 W/m/K

## **2.5 Měření elektrických vlastností vláken a textilií**

### **2.5.1 Délková rezistivita**

Délková rezistivita je fyzikální veličina, která udává elektrickou vodivost materiálu. Jedná se tedy o materiálovou konstantu. Každý materiál má svou charakteristickou hodnotu rezistivity. [15]

Definiční vztah pro délkovou rezistivitu:

$$R_L = \frac{R}{L} \quad (2.1)$$

kde  $R$  je elektrický odpor a  $L$  je délka vodiče.

Jednotkou délkové rezistivity je ohm na metr [ $\Omega \cdot m^{-1}$ ]. Odvozeno níže:

$$R_L = \frac{R}{L} = \frac{\Omega}{m} = \Omega \cdot m^{-1} \quad (2.2)$$

### **2.5.2 Povrchová rezistivita**

Pro měření povrchové rezistivity je nutné znát hodnotu středního obvodu elektrod a vzdálenost elektrod. Tyto hodnoty je možno zadat při měření přímo do měřicího přístroje, poté je možno odečítat hodnoty povrchové rezistivity z přístroje bez následného přepočítávání naměřených dat. Pokud nelze zadat tato data do měřicího přístroje, je nutno naměřený povrchový odpor přepočítat podle vztahu:

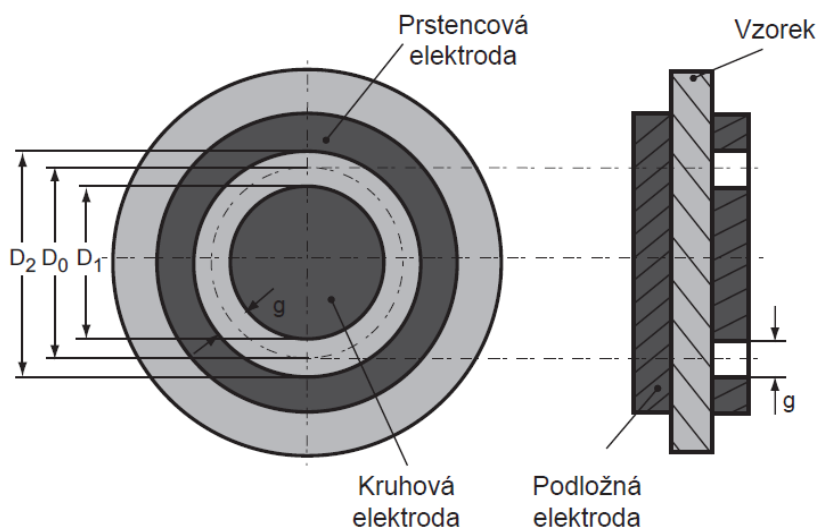
$$\rho_s = R_s \cdot \frac{o}{g} \quad (2.3)$$

kde  $\rho_s$  je povrchová rezistivita,  $R_s$  je povrchový odpor,  $g$  je vzdálenost mezi elektrodami,  $o$  je efektivní obvod elektrody,  $o = \pi D_0$ , viz obr.

Jednotkou povrchové rezistivity je ohm [ $\Omega$ ]. Odvozeno níže:

$$\rho_S = R_S \cdot \frac{o}{g} = \Omega \cdot \frac{m}{m} = \Omega \quad (2.4)$$

Pro měření povrchového odporu textilních materiálů a folií se používá koncentrická elektroda odpovídající normě ČSN EN 1149-1, EN 100015, ČSN EN 61340-5-1, viz Obr: 13. Podložná elektroda je po jedné straně potažena izolační vrstvou o tloušťce 1 mm a odporu větším než 1013  $\Omega$ . Druhou část tvoří izolační válec s vybráním pro uložení podložné elektrody. Přítlačná koncentrická elektroda se skládá z vnější prstencové elektrody a vnitřní kruhové elektrody, které jsou nalepeny na izolační desce. Na druhé straně izolační desky je nalepena kovová stínící deska. Po přípravě se vzorek umístí na izolační vrstvu podložné elektrody, která je položena ve válci izolační vrstvou nahoru. Na vzorek se položí koncentrické elektrody, na které se připojí měřicí přístroj podle Obr: 13. Stínící deska musí zajišťovat tlak nejméně 2 kPa.



**Obr: 13 Přípravek pro měření povrchového odporu**

### 2.5.3 Objemová rezistivita

Pro měření objemové rezistivity textilního materiálu je nutné znát hodnotu její tloušťky (ČSN EN 150 5084). Dále je nutno znát plochu elektrod. Tyto hodnoty je možno zadat při měření objemové rezistivity do měřicího přístroje, poté je možno odečítat hodnoty objemové rezistivity z přístroje bez následného přepočítávání naměřených dat. Obdobně



jako u povrchové rezistivity, pokud není možné zadat tloušťku textilie a plochu elektrod do měřicího přístroje, přepočet naměřeného objemového odporu na objemovou rezistivitu se řídí vztahem:

$$\rho_V = R_V \frac{S}{t} \quad (2.5)$$

kde  $\rho_V$  je objemová rezistivita,  $R_V$  je vnitřní odpor,  $t$  je tloušťka textilie,  $S$  je plocha elektrod.

Jednotkou objemové rezistivity je ohmmetr [ $\Omega \cdot m$ ]. Odvozeno níže:

$$\rho_V = R_V \frac{S}{t} = \Omega \cdot \frac{m^2}{m} = \Omega \cdot m \quad (2.6)$$

## ***2.6 Další vhodné metody pro charakterizaci vláken s elektrovodivou vrstvou***

### **2.6.1 Elektromagnetické stínění**

Elektromagnetický smog je dnes velmi diskutovaným tématem. Dnešní společnost se potýká se zvýšenou mírou používání elektronických a elektrických přístrojů a výrazným rozvojem informačních bezdrátových technologií. Z tohoto důvodu je nutné zabývat se možnostmi, jak chránit lidský organismus před účinky silného elektromagnetického pole dlouhodobého působení.

Elektromagnetický smog nejvíce vadí citlivým elektrickým přístrojům, kardiostimulátorům, běžným elektrickým rozvodům 220 V/50 Hz nebo vedení vysokého elektrického napětí. [14]

Nejvhodnějšími materiály určené na elektromagnetické stínění vykazují vysokou elektrickou vodivost a vysokou permeabilitu, což tuto podmínku splňují určité kovy nebo vodivé polymery. Možnosti výroby vlákna s vlastností elektromagnetického stínění je jeho pokovování nebo povrstvování nánosy vodivých polymerů.

Působení elektromagnetického stínění lze charakterizovat tzv. koeficientem stínění  $K_s$ .  $K_s$  je definován poměrem intenzity elektrického pole  $E_t$  resp. magnetického pole  $H_t$  v daném bodě stíněného prostoru k intenzitě elektrického pole  $E_0$  resp. magnetického pole  $H_0$  dopadajícího na stínicí přepážku (neboli pole v tomtéž bodě bez stínicí stěny). Výše popsané se dá matematicky vyjádřit vzorci (1) a (2):

$$K_s = \frac{E_t}{E_0} [-] \quad (2.7)$$

$$K_s = \frac{H_t}{H_0} [-] \quad (2.8)$$

V praxi se většinou používá logaritmická míra tohoto koeficientu nazývaná efektivnost či účinnost stínění (někdy též útlum stínění), která je definovaná vzorci (3), (4) a (5):

$$SE = 10 \cdot \log \frac{E_t}{E_0} [dB] \quad (2.9)$$

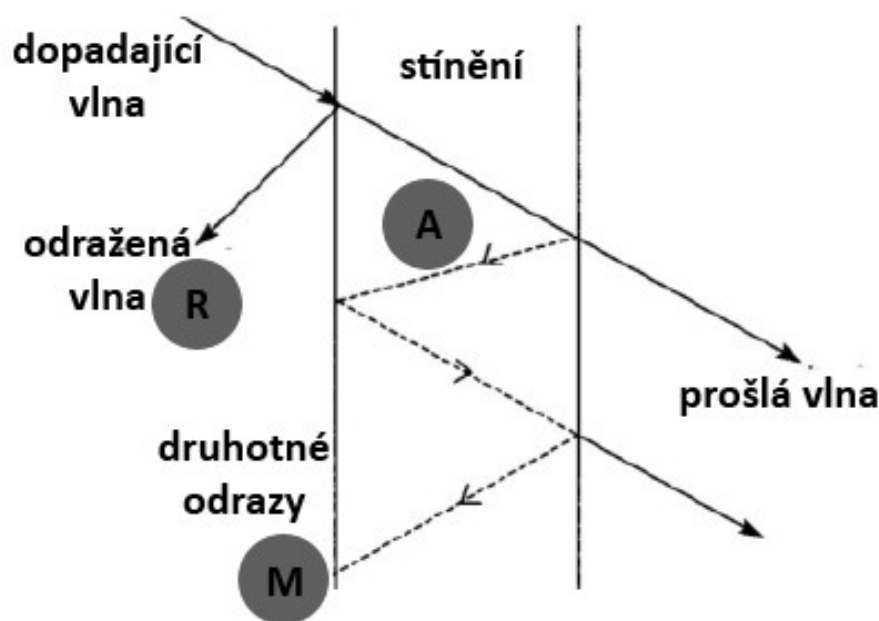
$$SE = 10 \cdot \log \frac{H_t}{H_0} [dB] \quad (2.10)$$

$$SE = 10 \cdot \log \frac{P_t}{P_0} [dB] \quad (2.11)$$

kde  $P_0$ ,  $E_0$  a  $H_0$  jsou výkon, intenzita elektrického a magnetického pole dopadající na stínicí přepážku a  $P_t$ ,  $E_t$  a  $H_t$  jsou analogické hodnoty propuštěné stíněním.

Velikost zeslabení původního pole stíněním závisí na třech základních mechanismech, a to na útlumu odrazem  $R$ , absorpčním útlumu  $A$  a útlumu vlivem mnohonásobného odrazu  $M$ . [13], [14]

$$SE = R + A + B [dB] \quad (6)$$



Obr: 14 Zeslabování elektromagnetického vlnění, upraveno [13]

### 2.6.2 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Při pozorování zhotovených vláken resp. nanovláken s elektricky vodivou vrstvou byl využit skenovací elektronový mikroskop na fakultě Textilní na Technické univerzitě v Liberci. Na všechny pozorované vzorky byla nejdříve vakuově napařena tenká vrstva zlata. V rámci pozorování byla použita metoda využívající sekundární elektrony. Pro zjištění kvality nanesené vrstvy bylo dosahováno až 10 000x zvětšení. Některé vzorky byly pozorovány pod elektronovým mikroskopem Carl Zeiss REM Ultra Plus na pracovišti CxI Technické univerzity v Liberci.

## 3 Experimentální část

### 3.1 Nanesení polypyrrolové vrstvy na polyesterovou textilii

#### 3.1.1 Obecné informace

*Použité chemikálie*

pyrrol ( $C_4H_5N$ ), kyselina paratoluensulfonová ( $CH_3C_6H_4SO_3H$ ), chlorid železitý ( $FeCl_3$ ), kyselina dioctyl-sulfosucciniová ( $C_{20}H_{38}O_7S$ )

*Použitý substrát*

100% polyester

**Tab: 6 Vlastnosti textilního substrátu**

Tloušťka [mm]	Dostava [cm <sup>-1</sup> ]		Jemnost [tex]		Plošná měrná hmotnost [g/m <sup>2</sup> ]	Objemová měrná hmotnost [kg/m <sup>3</sup> ]	Poróznost [%]
	O	U	O	U			
0,45	20	19	50	52	198,7	441,6	68,2

### 3.1.2 Popis postupu

*Složení nanášecího roztoku*

Při přípravě se vycházelo ze studie [17], kdy bylo při *in-situ* polymeraci použito 0,5 ml pyrrolu, 2,5 g FeCl<sub>3</sub> a 1,5 g dopantu pTSA na 250 ml polymerizační lázně při polymerizačním čase 96 hodin s výsledkem elektromagnetické stínící účinnosti SE 5,65 dB. V tomto experimentu bakalářské práce byla použita koncentrace monomeru pyrrolu 2 g/l (0,03 mol/l), oxidačního činidla FeCl<sub>3</sub> 10 g/l (0,062 mol/l) a dopantu pTSA 6 g/l (0,032 mol/l) a Spolion 8 jako smáčecí prostředek 1,8 g/l (0,004 mol/l). Objem vodného roztoku byl pro každý vzorek 250 ml.

Vodivost polypyrrolového produktu připraveného ve vodě a alkoholu je podstatně vyšší než u polymerů připravených za stejných podmínek v organických rozpouštědlech, jako je chloroform a benzen. Proto byla voda použita i v tomto zkoumání, navíc z důvodu netoxicity a její nízké finanční nákladnosti pro případné průmyslové aplikace.

Chemická reakce pyrrolu s chloridem železitým probíhá dle rovnice:



Substrát byl nejprve důkladně omyt v destilované vodě. Poté byl do vodní lázně přidán pyrrol. Současně byl mimo vytvořen vodný roztok FeCl<sub>3</sub> + pTSA, který byl následně přidán k vypláchnutému vzorku s pyrrolem. Roztok na substrát pak působil v rozsahu 12 h, 24 h a 48 h. Polymerační lázeň měla 20 °C. Abychom dosáhli nanesení co nejrovnoměrnější vrstvy, bylo potřeba lázeň příležitostně míchat. Bylo zjištěno, že tento postup pro průmyslové aplikace je ale nevhodný a to z důvodu obtížné manipulace s laboratorním sklem, které není uzavíratelné a hrozí únik roztoku do okolí.

### 3.1.3 Hodnocení připravených vzorků

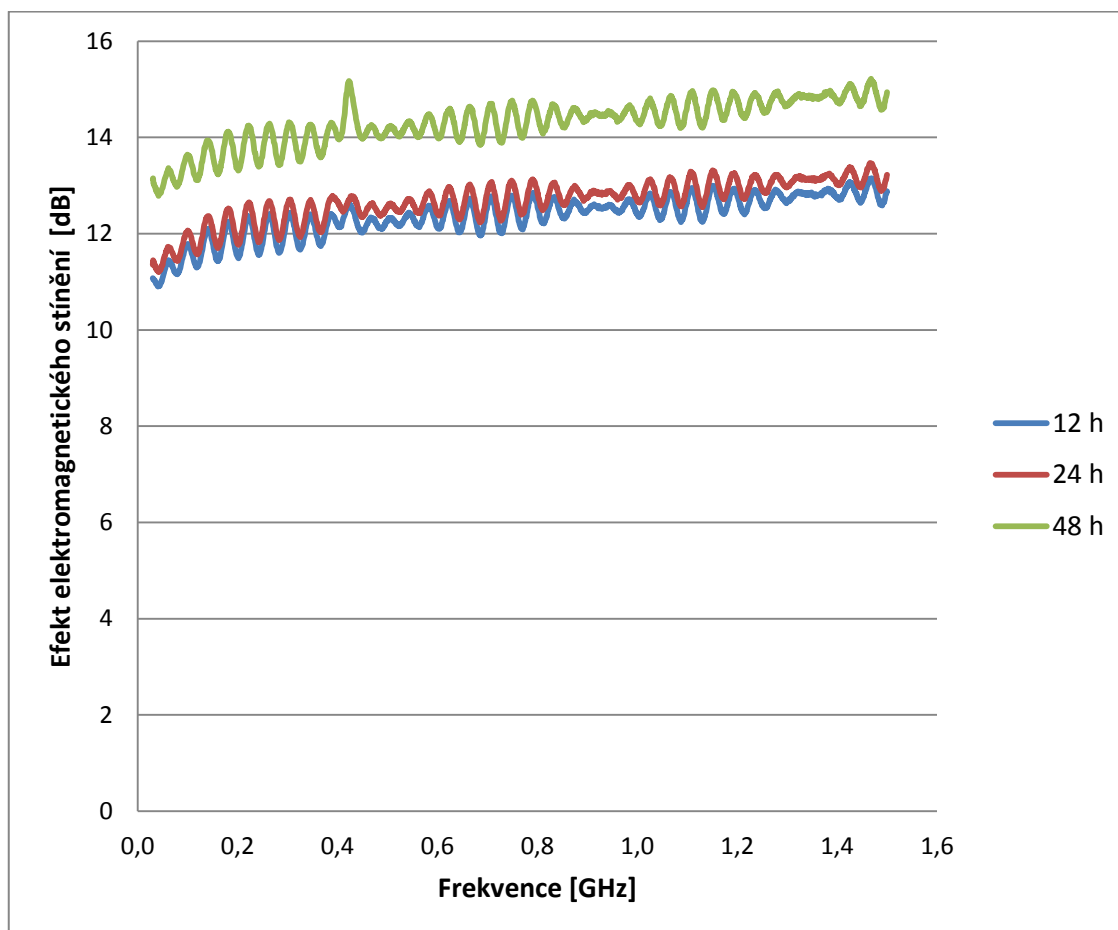
Pomocí metodiky popsané výše byly připraveny tři vzorky polyesteru s odlišným polymerizačním časem. Koncentrace monomeru a teplota polymerizační lázně byla zachována konstantní. Na upravených vzorcích byla hodnocena efektivita elektromagnetického stínění SE dle normy ASTM D4935. Měření probíhalo při teplotě vzduchu  $t = 20,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  a relativní vlhkosti vzduchu  $RH = 41\text{ }\%$ . Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce níže.

*Účinnost elektromagnetického stínění SE polyesteru s nanesenou polypyrrolovou vrstvou*

**Tab: 7 Elektromagnetické stínění v souvislosti s povrstvovacím časem (PPy)**

Povrstvovací čas [h]	12	24	48
Průměrné stínění SE [dB]	12,36	12,65	14,29

**Grf: 1 Závislost frekvence na elektromagnetickém stínění SE u PPy**



*Elektrické vlastnosti polyesteru s nanesenou polypyrrolovou vrstvou*

**Tab: 8 Naměřené hodnoty elektrických veličin u PPy**

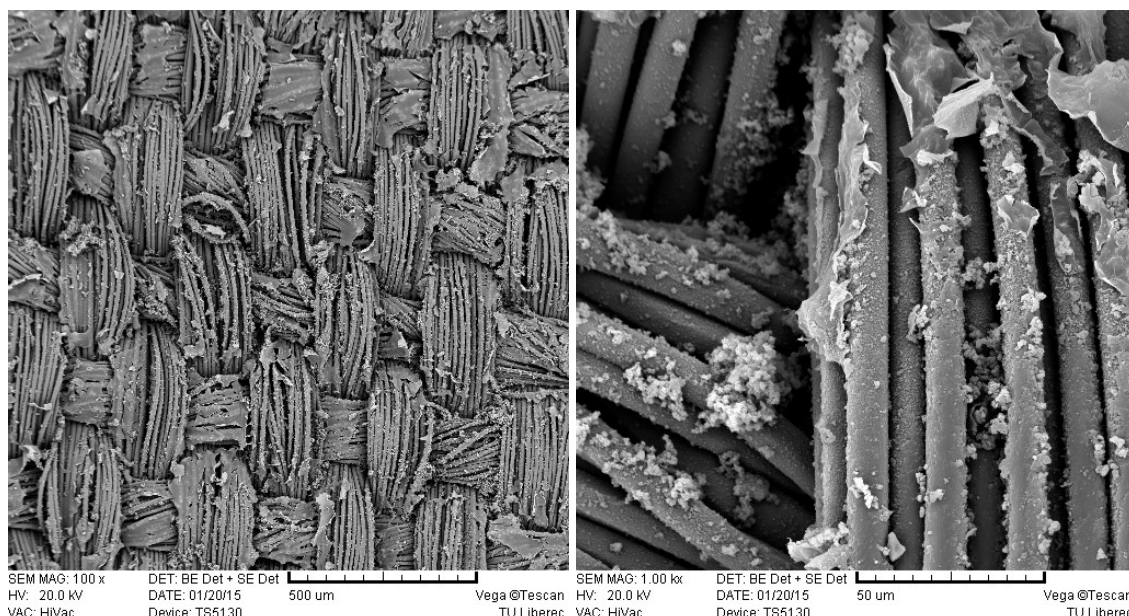
12 h	Měření	Objemový odpor [kΩ]	Povrchový odpor [kΩ]	Objemová rezistivita [kΩ.m]	Povrchová rezistivita [kΩ]
	1	17,2	47,2	76,3	471,5
	2	16,9	3,5	74,9	35,0
	3	15,3	15,3	67,6	152,8
	<b>průměr</b>	<b>16,5</b>	<b>22,0</b>	<b>73,0</b>	<b>219,8</b>

24 h	Měření	Objemový odpor [kΩ]	Povrchový odpor [kΩ]	Objemová rezistivita [kΩ.m]	Povrchová rezistivita [kΩ]
	1	12,3	5,3	54,7	52,9
	2	5,6	10,6	24,8	105,9
	3	4,3	3,2	19,1	32,0
	<b>průměr</b>	<b>7,4</b>	<b>6,4</b>	<b>32,9</b>	<b>63,6</b>

48 h	Měření	Objemový odpor [kΩ]	Povrchový odpor [kΩ]	Objemová rezistivita [kΩ.m]	Povrchová rezistivita [kΩ]
	1	5,0	1,2	22,2	12,0
	2	46,3	4,3	205,3	43,0
	3	7,0	7,3	31,0	72,9
	<b>průměr</b>	<b>19,4</b>	<b>4,3</b>	<b>86,2</b>	<b>42,6</b>

*Snímky ze SEM*

Díky využití SEM je možno vidět níže na snímcích, že nanosená vrstva není rozložena rovnoměrně, tvoří různě velké, nepravidelné částčky. Nanosená vrstva PPy je mechanicky málo stabilní.



**Obr: 15 Polyesterový substrát s nánosem polypyrrolu**

## **3.2 Nanosení polyanilinové vrstvy na polyesterový substrát**

### **3.2.1 Obecné informace**

#### *Použité chemikálie*

anilin ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ), kyselina chlorovodíková ( $\text{HCl}$ ), peroxodisíran amonný ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )

#### *Použitý substrát*

100% polyester (Viz Tab: 3)

### **3.2.2 Popis postupu**

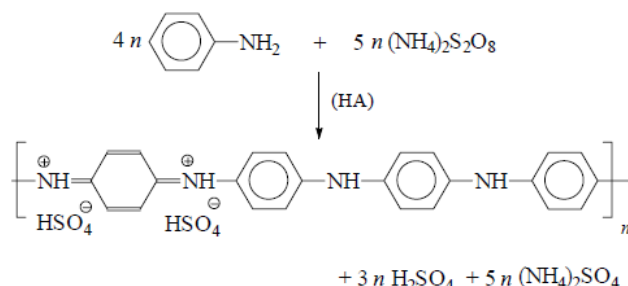
#### *Složení nanášecího roztoku*

Roztok se připravil podle článku [24]. Příprava probíhala za laboratorní teploty 21 °C a standardního tlaku.

Výchozí surovina, tj. anilin o koncentraci 0,2 M a množství 7,8 g, byla smíchána s 25 ml 10% kyselinou chlorovodíkovou a 125 ml destilované vody. K oxidaci anilinu se vedle připravil roztok peroxodisíranu amonného. Ten se připravil smícháním 18 g peroxodisíranu amonného se 150 ml destilované vody. Do prvního roztoku se ponořil vzorek z polyesteru, který byl předtím pořádně vylouhován v  $\text{NaOH}$ , promyt destilovanou vodou a vysušen. Do roztoku se vzorkem byl opatrně přiléván roztok s oxidačními účinky. Smíchané roztoky byly řádně promíchány. Po chvíli se objevilo modré zbarvení, což je důkazem vzniku anilinových oligomerů. Roztok nakonec přejde

na konečnou tmavozelenou barvu (tj. vodivý emeraldin), která znamená proběhnutí kompletní polymerace anilinu.

Průběh celé reakce je znázorněn níže:



**Obr: 16** Oxidace anilinu v kyselém vodném prostředí [24]

### 3.2.3 Hodnocení připraveného vzorku

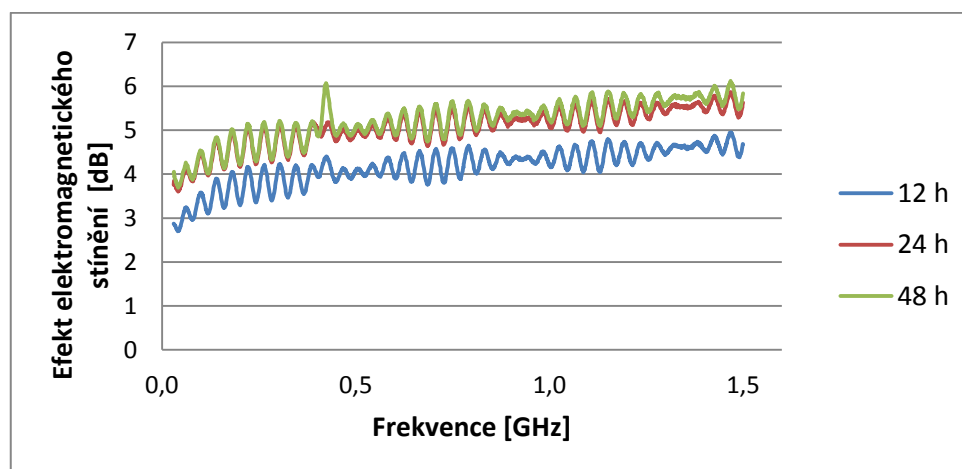
Pomocí metodiky popsané výše byly připraveny tři vzorky polyesteru s povlakem polyanilinu s odlišným polymerizačním časem. Koncentrace monomeru a teplota polymerizační lázně byla zachována konstantní. Na upravených vzorcích byla hodnocena efektivita elektromagnetického stínění SE dle normy ASTM D4935. Měření probíhalo při teplotě vzduchu  $t = 21,1^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti vzduchu  $RH = 42\%$ . Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce níže.

*Účinnost elektromagnetického stínění SE polyesteru s nanesenou polyanilinovou vrstvou*

**Tab: 9** Elektromagnetické stínění v souvislosti s povrstvovacím časem (PANi)

Povrstvovací čas [h]	12	24	48
Průměrné stínění SE [dB]	4,16	5,06	5,20

**Grf: 2** Závislost frekvence na elektromagnetickém stínění SE u PANi





**Tab: 10 Naměřené hodnoty elektrických veličin u PANi**

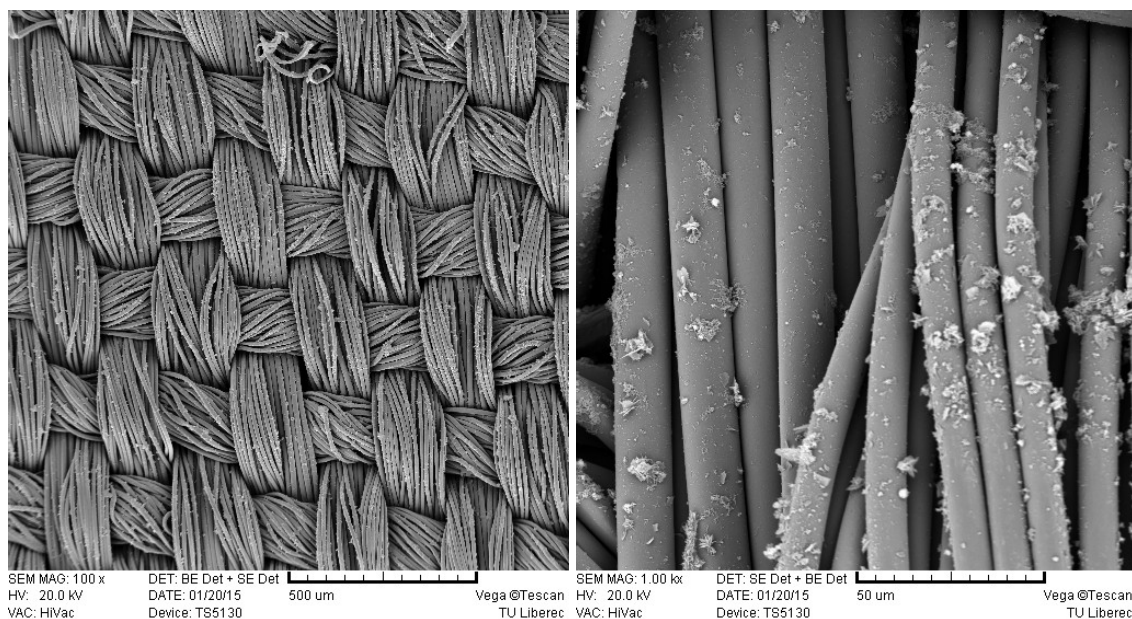
<b>12 h</b>	<b>Měření</b>	<b>Objemový odpor [kΩ]</b>	<b>Povrchový odpor [kΩ]</b>	<b>Objemová rezistivita [kΩ.m]</b>	<b>Povrchová rezistivita [kΩ]</b>
	1	160,2	99,6	710,2	995,0
	2	175,6	78,6	778,5	785,2
	3	123,6	36,0	548,0	359,6
	<b>průměr</b>	<b>153,1</b>	<b>71,4</b>	<b>678,9</b>	<b>713,3</b>

<b>24 h</b>	<b>Měření</b>	<b>Objemový odpor [kΩ]</b>	<b>Povrchový odpor [kΩ]</b>	<b>Objemová rezistivita [kΩ.m]</b>	<b>Povrchová rezistivita [kΩ]</b>
	1	145,0	65,4	642,8	653,3
	2	122,2	54,6	541,8	545,5
	3	113,0	52,2	501,0	521,5
	<b>průměr</b>	<b>126,7</b>	<b>57,4</b>	<b>561,9</b>	<b>573,4</b>

<b>48 h</b>	<b>Měření</b>	<b>Objemový odpor [kΩ]</b>	<b>Povrchový odpor [kΩ]</b>	<b>Objemová rezistivita [kΩ.m]</b>	<b>Povrchová rezistivita [kΩ]</b>
	1	132,0	65,1	585,2	650,3
	2	139,9	66,3	620,2	662,3
	3	145,2	50,1	643,7	500,5
	<b>průměr</b>	<b>139,0</b>	<b>60,5</b>	<b>616,4</b>	<b>604,4</b>

#### *Snímky ze SEM*

Ze snímků vyobrazených níže je vidět, že výsledný povlak PANi není souvislý. Jen sem tam se objeví drobné nepravidelné částice různých velikostí, kterých je tak málo, že téměř nezajišťují přenos náboje mezi vlákny. Snímek byl pořízen u vzorku s polymerační dobou 24 hodin.



**Obr: 17** Snímky „nejpovedenějšího“ povrstvení PES polyanilinem

### **3.3 Nanesení stříbrného filmu na polyesterový substrát**

#### **3.3.1 Obecné informace**

##### *Použité chemikálie*

hydroxid sodný (NaOH), chlorid cínatý ( $\text{SnCl}_2$ ), 10% kyselina chlorovodíková (HCl), dusičnan stříbrný ( $\text{AgNO}_3$ ), hydroxid amonný ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), glukosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )

##### *Použitý substrát*

100% polyester (Viz Tab: 3)

#### **3.3.2 Popis postupu**

##### *Složení nanášecího roztoku*

Při přípravě se vycházelo ze studie [18], kdy byly připraveny odděleně tři resp. čtyři roztoky. Celý proces lze rozdělit do tří fází.

##### *1. Louhování PES vzorku*

Do 150 ml roztoku NaOH byl vložen vzorek z PES. Roztok spolu se vzorkem byl zahřát na teplotu 40 °C, na níž byl udržován za občasného míchání po dobu 20 minut. Následovalo vyjmutí vzorku, jeho opláchnutí v destilované vodě a vysušení.

##### *2. Aktivace povrchu substrátu PES*

Aktivační roztoky byly voleny tři – roztok  $\text{KMnO}_4$ , roztok  $\text{SnCl}_2$  a roztok  $\text{KI}_3$ .

Na přípravu 150 ml aktivačního roztoku  $\text{SnCl}_2$  bylo použito 12,5 g  $\text{SnCl}_2$ , 10 ml 10%  $\text{HCl}$  a 125 ml destilované vody. Roztok byl řádně promíchán.

Na přípravu 150 ml aktivačního roztoku  $\text{KMnO}_4$  bylo použito 82,8 g  $\text{KMnO}_4$ , 10 ml 10%  $\text{HCl}$  a 125 ml destilované vody. Roztok byl řádně promíchán.

Na přípravu 150 ml aktivačního roztoku  $\text{KI}_3$  bylo použito 1,9 g  $\text{I}_2$ , 82,8 g  $\text{KI}$  a 125 ml destilované vody. Roztok byl řádně promíchán.

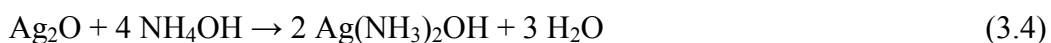
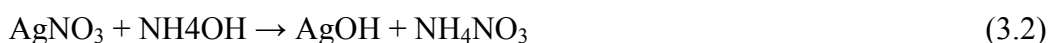
Výše připravené roztoky mají silné redukční účinky, proto se v tkanině a i na jejím povrchu vytvoří redukční centra, která poslouží později k redukci stříbrných kationtů.

Důkladně omytý vzorek v destilované vodě byl vložen do aktivační směsi ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$  nebo  $\text{KI}_3$ ) za pokojové teploty po dobu 20 minut. Poté byl vzorek vyjmut z roztoku a důkladně omyt v destilované vodě a nechán vysušit.

### 3. *Vlastní nanášení stříbrné vrstvy*

Na samotné povrstvování stříbrem bylo potřeba vytvořit tři roztoky.

Na první roztok o objemu 150 ml bylo smíseno 5,1 g (7,6 g resp. 10,2 g)  $\text{AgNO}_3$  s destilovanou vodou, dále byl přidáván po kapkách  $\text{NH}_4\text{OH}$  až do doby, kdy zmizel hnědý zákal, což je oxid stříbrný, jenž se okamžitě rozkládá při působení hydroxidu amonného na komplex hydroxidu diamminstříbrného. Celý proces lze vyjádřit níže uvedenými rovnicemi:



Druhý roztok s obsahem hydroxidu amonného a hydroxidu draselného slouží k zalkalizování roztoku připraveného výše.

Třetí roztok se skládal z dokonale rozpuštěné glukosy. Tento nasycený roztok zajišťoval vyredukování stříbrných kationtů na stříbro.

S výše připravenými roztoky se pracovalo následovně. K prvnímu roztoku se opatrně přidal roztok s označením 2. Výsledná směs musela být naprosto čirá, jestliže by zůstala tmavá, mohla by na povrchu vzorku vzniknout vrstva s výbušninou, a sice nitrid stříbrný ( $\text{Ag}_3\text{N}$ ). Za předpokladu, že roztok zůstal čirý bez nepatrných známek různého zbarvení, nalil se na připravený vzorek

PES. Za současného míchání se přidal nakonec třetí roztok s glukosou. Vyredukování stříbra se provádělo za teploty 25 °C. Redukcí stříbra vznikají vedlejší produkty – amoniak, kyselina glukonová a voda. Reakce, která v roztoku probíhala, lze vyjádřit následující rovnicí:



Po 60 minutách byl potažený PES vzorek vyjmut z roztoku, opláchnut v destilované vodě a následně vysušen.

### 3.3.3 Hodnocení připravených vzorků

Pomocí metodiky popsané výše byly připraveny tři vzorky polyesteru s vrstvou stříbra se stejným polymeračním časem 24 hodin, ale různou koncentrací dusičnanu stříbrného. Teplota polymerizační lázně byla zachována konstantní. Na upravených vzorcích byla hodnocena efektivita elektromagnetického stínění SE dle normy ASTM D4935. Měření probíhalo při teplotě vzduchu  $t = 21 \text{ °C}$  a relativní vlhkosti vzduchu  $RH = 40 \text{ %}$ . Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce níže.

Z uvedené tabulky níže se připravovaly jen vzorky s katalyzátorem  $\text{SnCl}_2$ , poněvadž na malých vzorcích se vylučovala nejlustší vrstva stříbra.

*Vliv použitého aktivačního roztoku na tloušťku nanesené Ag vrstvy*

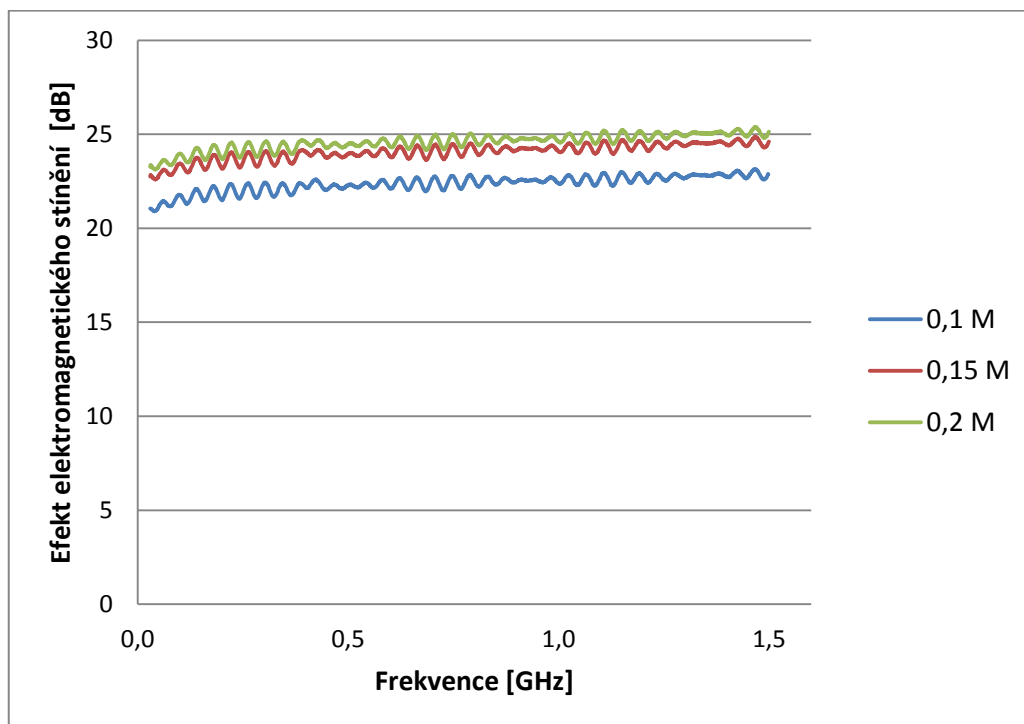
Vzorek	Plošná hustota vzorku [g.m <sup>-2</sup> ]	Tloušťka nanesené vrstvy [nm]
Prázdný	66,5	-
Ag + KI <sub>3</sub>	66,5	-
Ag + NH <sub>4</sub> OH	100,75	169
Ag + SnCl <sub>2</sub>	125,5	291
Ag + KMnO <sub>4</sub>	77,75	55

*Účinnost elektromagnetického stínění SE polyesteru s nanesenou stříbrnou vrstvou*

**Tab: 11** Elektromagnetické stínění v souvislosti s koncentrací lázně (Ag)

Koncentrace lázně [M]	0,1	0,15	0,2
Průměrné stínění SE [dB]	22,37	24,06	24,58

**Grf: 3 Závislost frekvence na elektromagnetickém stínění SE u Ag**



*Elektrické vlastnosti polyesteru s nanesenou stříbrnou vrstvou*

**Tab: 12 Naměřené hodnoty elektrických veličin u Ag s různou koncentrací lázně**

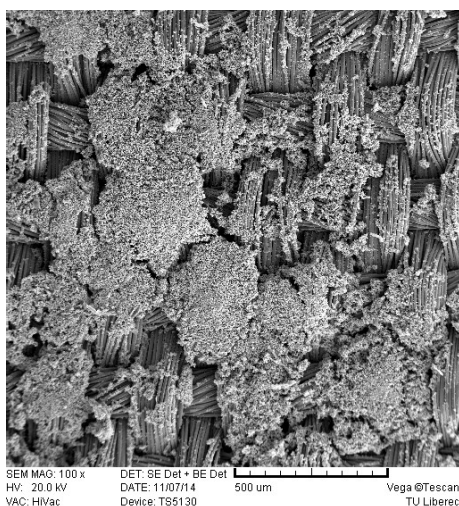
0,1 M	Měření	Objemový odpor [kΩ]	Povrchový odpor [kΩ]	Objemová rezistivita [kΩ.m]	Povrchová rezistivita [kΩ]
	1	10,0	35,0	44,3	349,7
	2	6,2	18,0	27,5	179,8
	3	15,0	14,0	66,5	139,9
	<b>průměr</b>	<b>10,4</b>	<b>22,3</b>	<b>46,1</b>	<b>223,1</b>

0,15 M	Měření	Objemový odpor [kΩ]	Povrchový odpor [kΩ]	Objemová rezistivita [kΩ.m]	Povrchová rezistivita [kΩ]
	1	9,4	30,1	41,7	300,7
	2	9,1	28,4	40,3	283,7
	3	9,9	18,3	43,9	182,8
	<b>průměr</b>	<b>9,5</b>	<b>25,6</b>	<b>42,0</b>	<b>255,7</b>

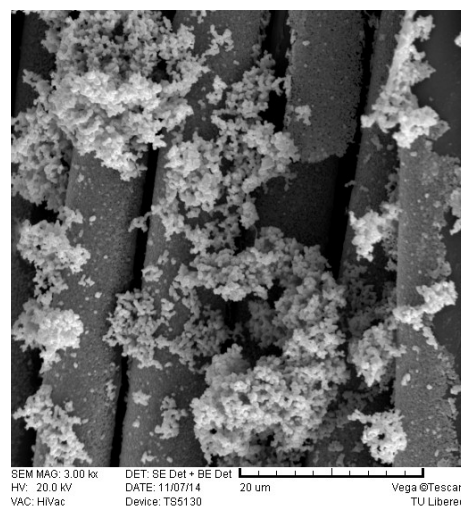
0,2 M	Měření	Objemový odpor [kΩ]	Povrchový odpor [kΩ]	Objemová rezistivita [kΩ.m]	Povrchová rezistivita [kΩ]
	1	4,5	20,3	20,0	202,8
	2	3,1	22,3	13,7	222,8
	3	6,1	18,9	27,0	188,8
	<b>průměr</b>	<b>4,6</b>	<b>20,5</b>	<b>20,2</b>	<b>204,8</b>

### *Snímky ze SEM*

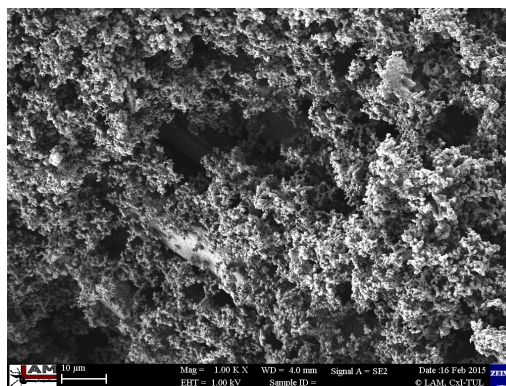
Ze SEM jsou dobře vidět obrovské nánosy stříbra (a), na snímku (b) je možno spatřit ostré shluky do výšky. Poslední obrázek (c) je detailem jednoho z narůstajících částic s obsahem prázdných miniaturních dutinek, které zhoršují elektrické vlastnosti výsledné vrstvy.



(a)



(b)

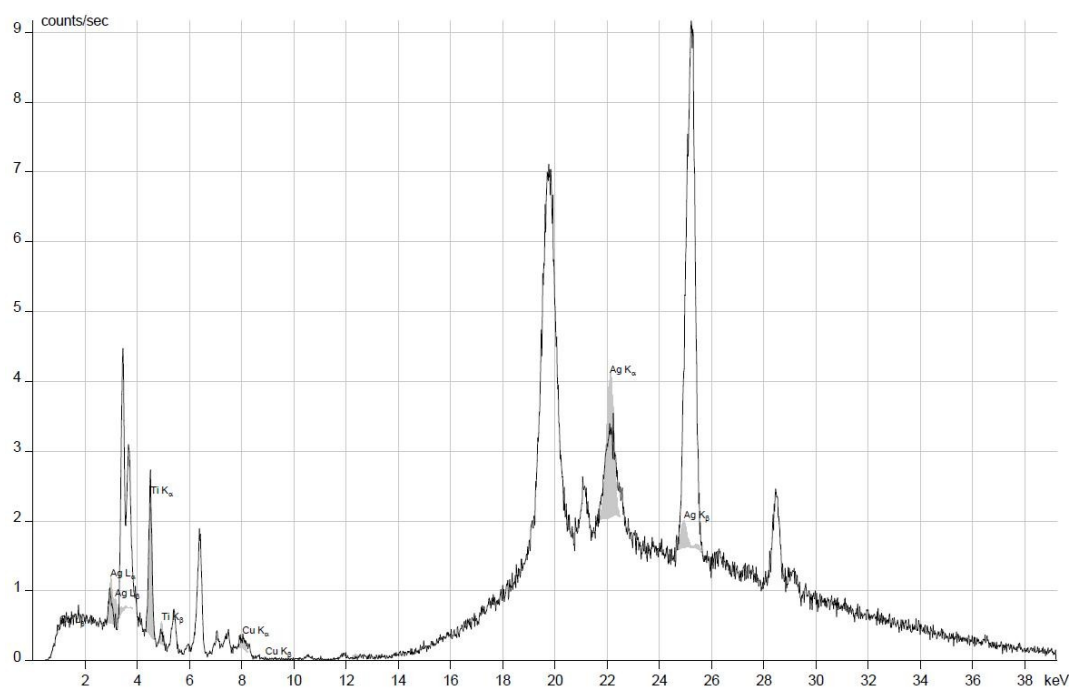


(c)

## Obr: 18 Polyesterová vlákna potažená vrstvou stříbra

### *XRF analýza*

Pro důkaz, že nanosená vrstva obsahuje množství stříbra, byla využita rentgenfluorescenční analýza.



Grf: 4 RF spektrum dokazující přítomnost stříbra v nanesené vrstvě

### **3.4 Nanesení stříbrné vrstvy na polyesterová vlákna s polypyrolem**

Na již nanesená vlákna PES polypyrolem dle studie [17] byla nanesená ještě jedna vrstva stříbra, a sice dle studie [18]. Oba postupy jsou již popsány v kapitolách výše.

Tento experiment byl proveden pro zlepšení jednak elektrických vlastností, a jednak efektu elektromagnetického stínění.

#### **3.4.1 Hodnocení připraveného vzorku**

Po zhotovení další stříbrné vrstvy se část polypyrrolových částic vymyla vlivem dalšího namáčení v roztocích, nicméně i tak je zaznamenáno, že elektrické vlastnosti se ve srovnání s polypyrrolovou vrstvou podstatně změnily, což je vidět z tabulky níže. ()

Na vytvoření vrstvy Ag byl použit vzorek PES s polypyrrolovou vrstvou, který se nechal povrstvovat po dobu 48 hodin.

**Tab: 13 Původní hodnoty elektrických veličin**

48 h	Měření	Objemový odpor [kΩ]	Povrchový odpor [kΩ]	Objemová rezistivita [kΩ.m]	Povrchová rezistivita [kΩ]
	1	5,0	1,2	22,2	12,0
	2	46,3	4,3	205,3	43,0
	3	7,0	7,3	31,0	72,9
	<b>průměr</b>	<b>19,4</b>	<b>4,3</b>	<b>86,2</b>	<b>42,6</b>

**Tab: 14 Zlepšení elektrických vlastností vrstvou Ag**

48 h PPy + Ag	Měření	Objemový odpor [kΩ]	Povrchový odpor [kΩ]	Objemová rezistivita [kΩ.m]	Povrchová rezistivita [kΩ]
	1	1,7	2,4	7,5	24,0
	2	5,4	0,5	23,9	5,0
	3	4,2	1,8	18,6	18,0
	<b>průměr</b>	<b>3,8</b>	<b>1,6</b>	<b>16,7</b>	<b>15,7</b>

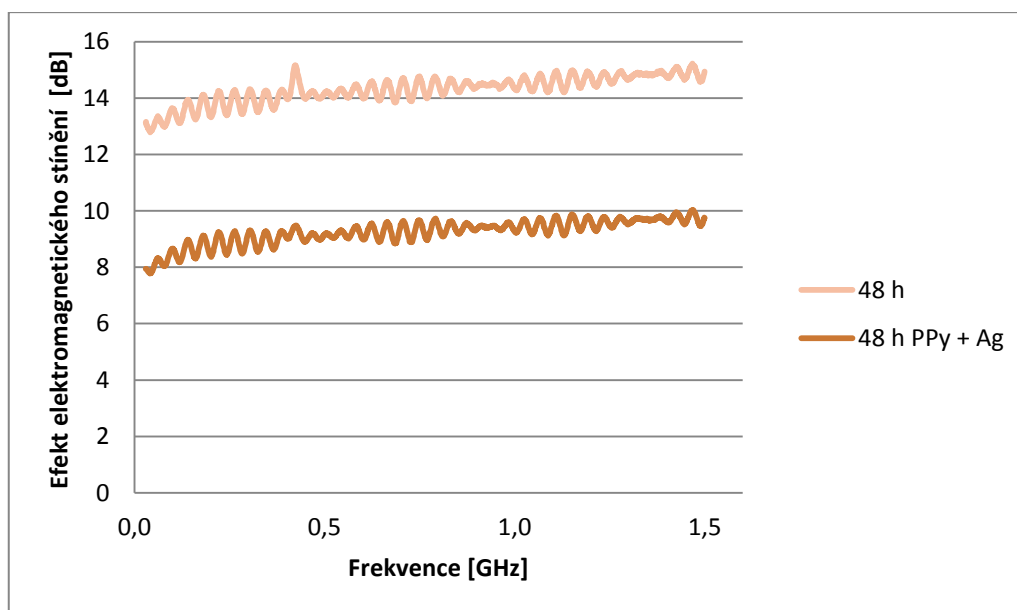
**Tab: 15 Rozdíly v elektrických vlastnostech vrstvy PPy a PPy + Ag**

Úbytek odporů	Objemový odpor [kΩ]	Povrchový odpor [kΩ]	Objemová rezistivita [kΩ.m]	Povrchová rezistivita [kΩ]
	<b>15,7</b>	<b>2,7</b>	<b>69,5</b>	<b>27,0</b>

Z výše uvedených hodnot by se dalo očekávat, že vedle zlepšení elektrických vlastností selepší i hodnota efektu elektromagnetického stínění, neboť na ni hodně závisí elektrická vodivost materiálu. Opak byl však pravdou. Došlo totiž k velkému poklesu efektu elektromagnetického stínění, jak je vidět z grafu níže.

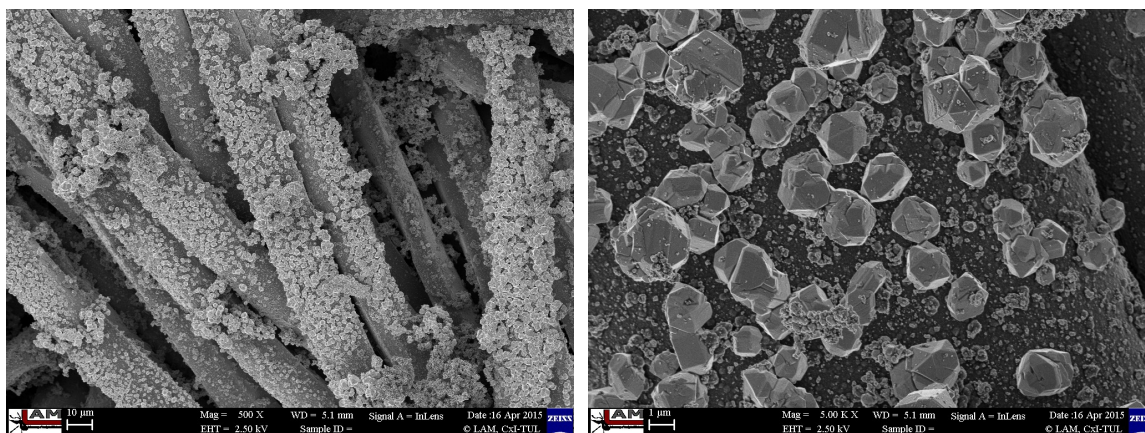


**Grf: 5 Pokles efektu elektromagnetického stínění SE po nanesení Ag**



#### *Snímky ze SEM*

Pokles efektu elektromagnetického stínění SE lze vysvětlit snímky z rastrovací elektronové mikroskopie, na nichž jsou vidět velké krystaly stříbra, které jsou poměrně dosti vzdálené od sebe.



**Obr: 19 PES s vrstvou PPy a Ag**

### **3.5 Nanosení niklové vrstvy na polyesterová vlákna**

#### **3.5.1 Obecné informace**

*Použité chemikálie*

dusičnan stříbrný ( $\text{AgNO}_3$ ), hydroxid amonný ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), glukosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), niklovací lázeň (směs:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ )

*Použitý substrát*

100% polyester (Viz Tab: 3)

### 3.5.2 Popis postupu

*Nutná předúprava povrchu PES kvůli adhezi*

K předúpravě povrchu PES bylo využito studie [25].

Postup spočívá ve své podstatě v tom, že se nejprve na PES nanese velice tenká vrstva stříbra, která je již schopna na sebe navázat nikl.

Vzorek PES byl vymáčán ve vodném roztoku, který obsahoval 3,5 g/l dusičnanu stříbrného, 3,5 ml/l hydroxidu amonného (28% hmt.) a 8 g/l glukosy. V tomto roztoku byl vzorek ponechán po dobu 1 minuty při teplotě 21 °C.

Poté byl aktivovaný vzorek vyjmut, vypláchnut v destilované vodě a ošetřen ethanolem. Konečným krokem bylo pozvolné sušení až do teploty 50 °C.

*Postup nanášení niklu*

Do niklovací lázně, kterou jsme nechali vyhřát na teplotu 90 °C, se ponořil aktivovaný vzorek PES. Lázeň se udržovala na konstantní teplotě a občas vzorek s niklovací směsí zamíchala. Po 60 minutách byl poniklovaný vzorek vyjmut, znovu omyt destilovanou vodou a nechán důkladně vysušit.

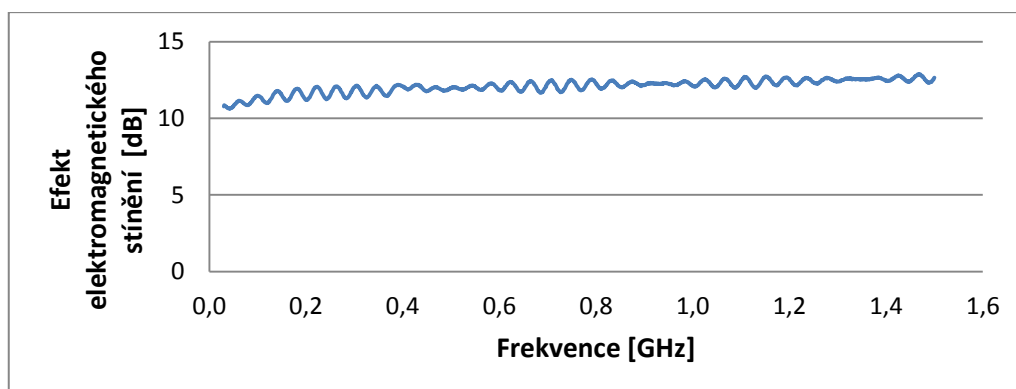
*Poznámka:* V téže studii [25] je popsán ještě jeden způsob aktivace povrchu PES pro niklování, který používá jako aktivátor chlorid palladnatý ( $\text{PdCl}_2$ ). K našemu účelu byl však v našich podmínkách kvůli jeho cenové náročnosti bohužel zavrhnut, ačkoliv je ze studie [25] možné vyčíst, že při této předúpravě se dosahuje daleko lepších adhezních podmínek pro nikl.

### 3.5.3 Hodnocení připraveného vzorku

*Účinnost elektromagnetického stínění SE polyesteru s nanesenou niklovou vrstvou*

Průměrné stínění SE [dB]	12,86
--------------------------	-------

**Grf: 6 Závislost frekvence na elektromagnetickém stínění SE u Ni**



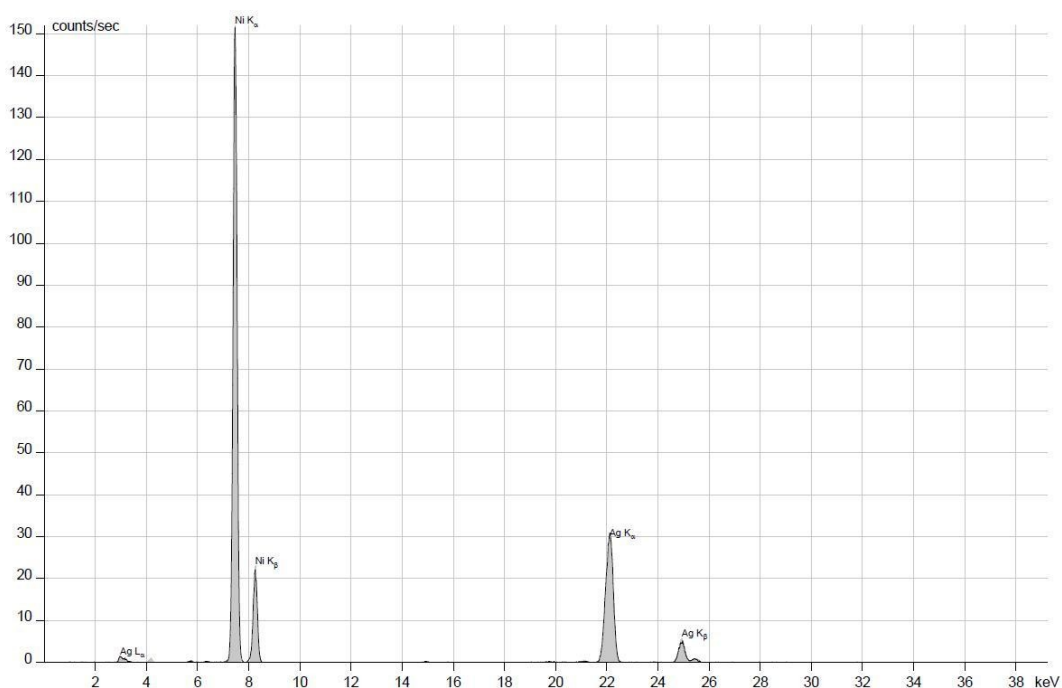
*Elektrické vlastnosti polyesteru s nanesenou niklovou vrstvou*

**Tab: 16 Naměřené hodnoty elektrických veličin u Ni**

60 min	Měření	Objemový odpor [kΩ]	Povrchový odpor [kΩ]	Objemová rezistivita [kΩ.m]	Povrchová rezistivita [kΩ]
	1	17,8	58	78,9	579,4
	2	10,2	69	45,2	689,3
	3	9,2	75	40,8	749,3
	<b>průměr</b>	<b>12,4</b>	<b>67,3</b>	<b>55,0</b>	<b>672,7</b>

*XRF analýza*

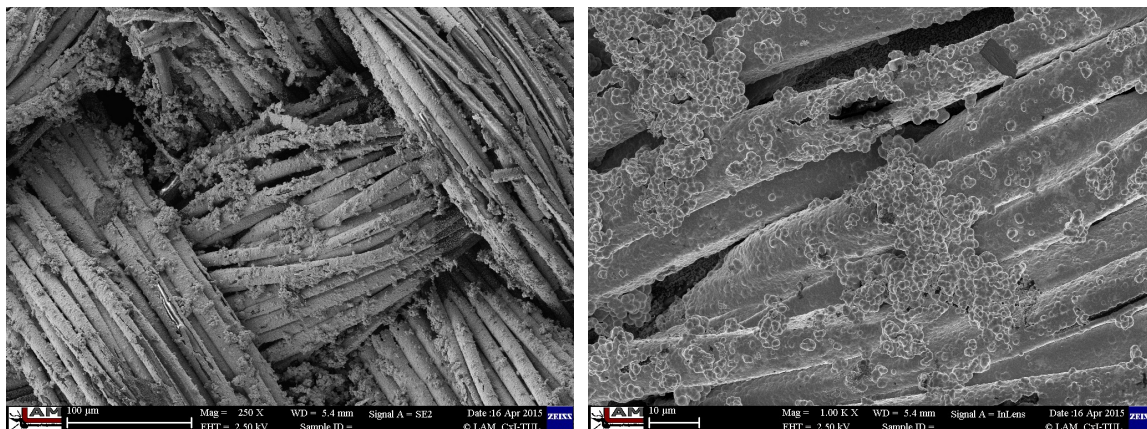
Pro důkaz, že nanesená vrstva obsahuje množství niklu, byla využita rentgenfluorescenční analýza. V menší míře je vidět i stříbro, které tam zanechalo stopu z předúprav.



**Grf: 7 RF spektrum dokazující přítomnost niklu v nanesené vrstvě**

### *Snímky ze SEM*

Ze snímku níže je možné opět vidět nesouvislou vrstvu niklu (snímek vlevo). Napravo je detail shloučených částic niklu, které jsou málo zakotvené mezi mezerami; jsou spíše jen na povrchu. Částice niklu jsou větší než mezery mezi vlákny, kde by je bylo možné lépe zakotvit do tkaniny, a tím by se jistě zlepšila jejich mechanická ořezuvzdornost.



**Obr: 20 Poniklovaný PES**

### 3.6 Napaření Al, C a Cu vrstvy na polyesterová vlákna

#### 3.6.1 Obecné informace

*Použitý substrát*

100% polyester (Viz Tab: 3)

*Použitá technika*

vakuová depoziční komora – RF PACVD/MS (Radio Frequency Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition/Magnetron Sputtering)

*Technická specifikace zařízení:*

Vakuová depoziční komora ve tvaru válce: vnitřní průměr 411 mm, výška 393 mm

RF generátor 13,56 MHz, výkon – 2000 W

Magnetrony HV – 3ks:

- způsob práce AC, DC, pulzní, RF,
- možnost změny úhlového natočení polohy každého magnetronu
- možnost změny polohy každého magnetronu nahoru a dolu

Napájecí zdroje pro magnetrony:

- režim: AC, pulzní DC
- výkon 1000 W

Měření teploty vzorků pomocí termočlánku max. 1000 °C

5 ks. plynových regulačních hmotnostních průtokoměrů

#### 3.6.2 Popis postupu

Vzorek polyesteru o velikosti 4 cm<sup>2</sup> byl vložen do povlakovačky na hlavu magnetronu. Povlakovačka se zavřela, vytvořilo se vakuum ( $5 \cdot 10^{-3}$  Pa). Tím se komora zbavila kyslíku. Následovalo naplnění komory netečným plynem – argonem. Opět se vytvořilo vakuum 0,5 – 1,2 Pa. Následně došlo k radiofrekvenčnímu výboji, který polarizoval povrch vzorku. Nakonec se z targetu, který buď obsahoval hliník, grafit nebo měď, napařovala výsledná vrstva.

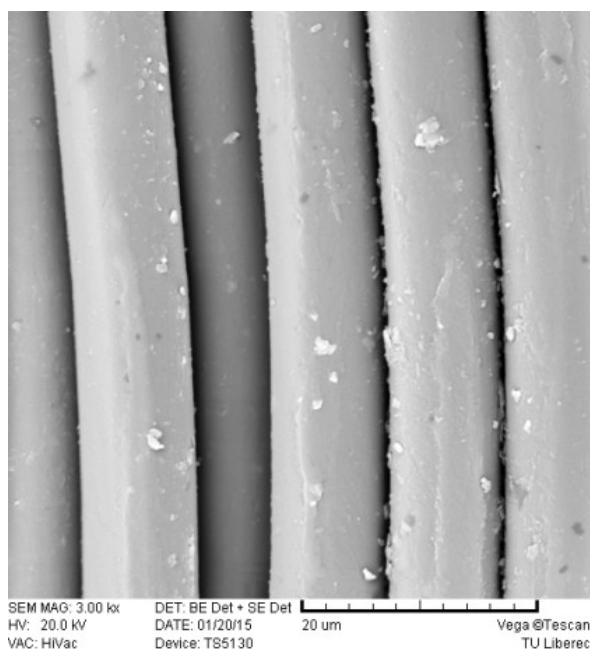
#### 3.6.3 Hodnocení napařených vrstev

Tab: 17 Porovnání tloušťky nanesené vrstvy

Vzorek	Plošná hustota [g.m <sup>-2</sup> ]	Tloušťka nanesené vrstvy [nm]
Prázdný	66,5	-
Napařený Cu	73	372
Napařený Al	72,25	1211

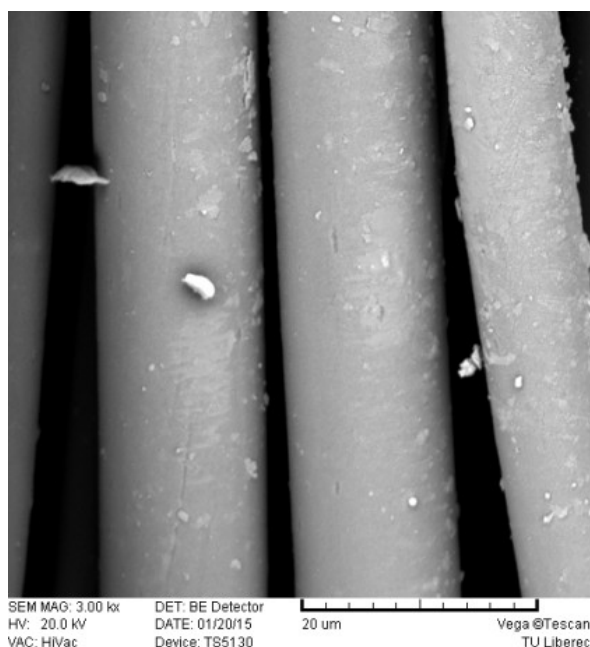
Napařený C	73,5	1417
------------	------	------

### *Snímky ze SEM*



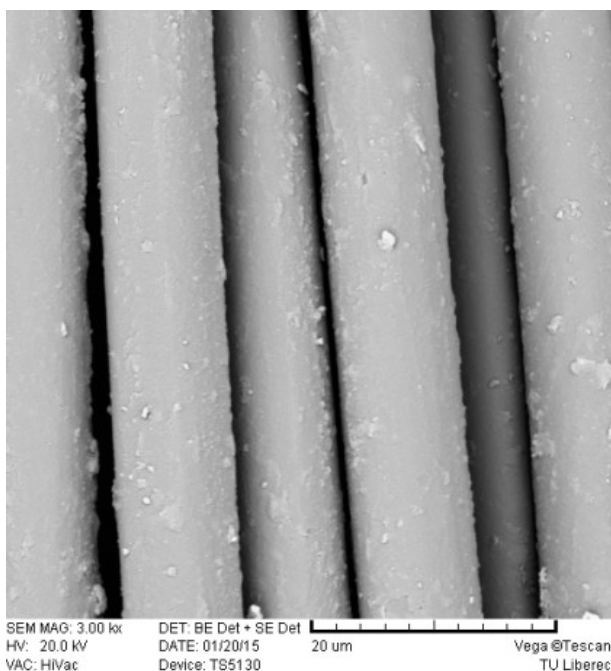
*Na snímku vlevo jsou vidět vlákna polyesteru s napařeným uhlíkem. Narůstající vrstevnatý systém je způsobený tím, že napařený uhlík je ve formě grafitu a ten, jak je známo, je tvořen uhlíky navázanými do šestiúhelníků. Jednotlivé vrstvy tohoto systému vzájemně drží jen díky mezimolekulárním silám tzv. van der Walsovémi.*

**Obr: 21 Vlákna napařená vrstvou uhlíku**



*Na snímku vlevo jsou vidět vlákna polyesteru s napařeným hliníkem. Vlákna mají téměř hladký povrch, nanášená vrstva je až 1,4 mikronů. Drobné částičky na povrchu odpovídají krystalické formě Al.*

**Obr: 22 Vlákna napařená vrstvou hliníku**



*Na snímku vlevo jsou vidět vlákna polyesteru s napařenou mědí. Nanesené částičky nejsou placaté, ale do prostorových útvarů. Lze z nich vyzorovat patrné náznaky tetraedrické i oktaedrické struktury Cu.*

**Obr: 23** Vlákna napařená vrstvou mědi

### **3.7 Nanášení vrstev na nanovlákna**

K vytvoření jakékoliv vrstvy na nanovlákna bylo využito tzv. rámečku reaktoru polymerace, který byl vyroben a navržen Ing. Michalem Martínkem na Technické univerzitě v Liberci.

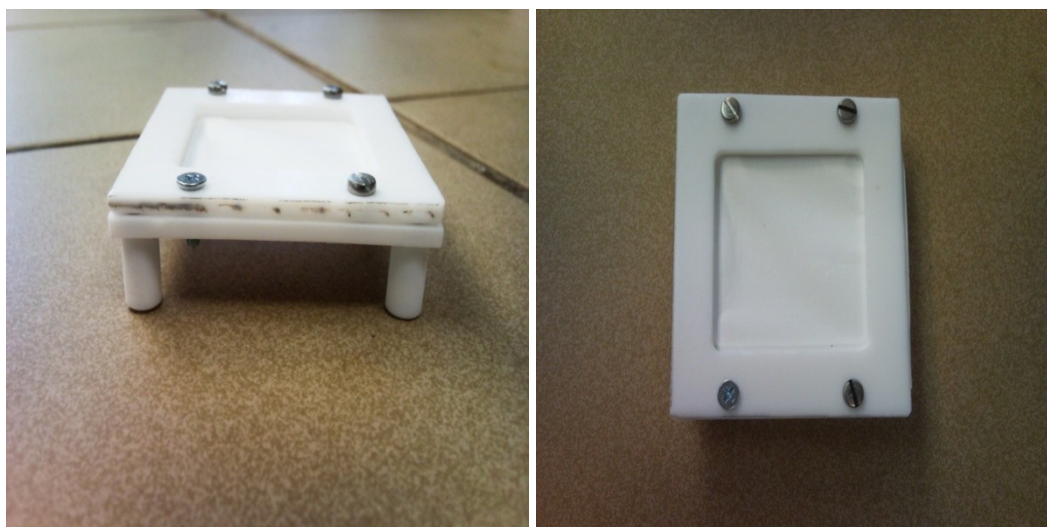
Velkým problémem tenkých nanovláknenných vrstev při reakcích v roztoku je v jejich špatných mechanických vlastnostech a ty se ještě více zhoršují, vystavíme-li je kapalnému prostředí. Vrstva se v roztoku stává velice „ohebnou“ a z dvourozměrné vrstvy se stávají 3D shluky. Z takto vytvořených shluků je už obtížné získat dvoudimenzionální tvar. Pro případná měření elektrických vlastností je ovšem nezbytné, aby výsledná nanosená vrstva měla právě 2D tvar. Z popsaného důvodu bylo využito tzv. rámečku reaktoru polymerace.

#### **3.7.1 Rámeček reaktoru polymerace**

Těleso upínacího zařízení se skládá ze dvou teflonových destiček tloušťky 3 mm, které obsahují okénka o rozměrech 40 x 40 mm. Mezi tyto destičky je upínána nanovláknenná vrstva. Rámeček je podepřen v každém rohu jedním válečkem, který na svém místě pevně spojen šroubem. Materiál - teflon, z něhož byl reaktor konstruován, byl zvolen díky jeho netečným vlastnostem vůči kyselinám a organickým rozpouštědlům. Jako spojovací materiál byla použita koroziivzdorná ocel s vysokou chemickou odolností.



Teflonový rámeček se po aplikaci mohl nechat jednoduše vyčistit ve směsi 1:1 kyseliny dusičné a kyseliny sírové.



**Obr: 24** Rámeček reaktoru s nanovlákný PVDF – pohled z boku (vlevo), pohled z vrchu (vpravo)

### 3.7.2 PVDF nanovlákná

V této bakalářské práci jsme usilovali o nanesení plnohodnotné stříbrné vrstvy na polyvinylidenfluoridová (PVDF) nanovlákná, která byla připravena metodou elektrostatického zvlákňování na zařízení NS Lab.

**Tab: 18** Technické údaje laboratorního zařízení NS Lab [23]

<b>Počet zvlákňovacích elektrod:</b>	1
<b>Délka zvlákňovací elektrody:</b>	300 mm
<b>Max. šířka podkladového materiálu:</b>	500 mm
<b>Šířka nanovláknenné vrstvy:<sup>1)</sup></b>	250 - 350 mm
<b>Rychlost podkladového materiálu:</b>	0 - 5000 mm/min
<b>Zvlákňovací napětí:</b>	0 - 80 kV
<b>Doba provozu jedné dávky:<sup>1)</sup></b>	30 - 80 min
<b>Doba na doplnění polymeru:</b>	max. 5 min
<b>Doba spuštění:</b>	max. 30 min

1) závisí na procesu



### 3.7.3 Nanesení stříbrného filmu na nanovlákná PVDF

Rámeček reaktoru s nanovlákný PVDF byl ponořen do povrstvovací lázně, která byla připravena stejným způsobem jako v kapitole 3.3 „Nanesení stříbrného filmu na polyesterový substrát“.

Před nanesením nebyly nanovlákná nějak upravována, tj. žádné louhování jako v případě polyesterových substrátů.

V experimentu byly připraveny tři vzorky se stříbrnou vrstvou. S vylučováním samotného stříbra na nanovlákná nebyl žádný problém. Jistou komplikací však u finálních produktů je to, že vrstva je málo mechanicky odolná. V podstatě stačilo neopatrně nanovláknenný vzorek vzít pinzetou a ihned se vrstva začala odloupávat ve velkých částicích, nicméně výsledná nanosená vrstva má velkou tloušťku.

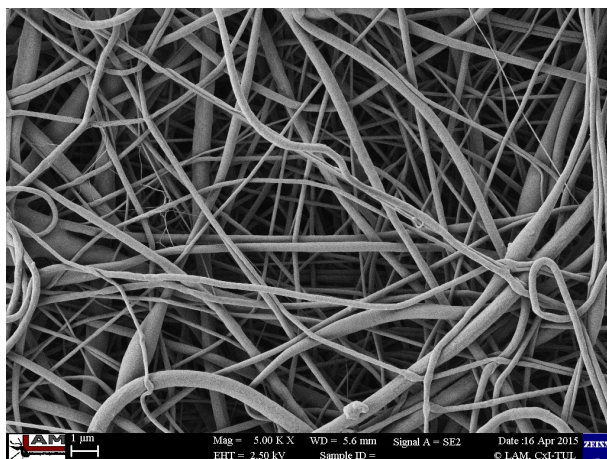
**Tab: 19 Vážení PVDF nanovláknenného vzorku s vrstvou Ag**

<b>PVDF</b>	0,0421 g
<b>PVDF + Ag (1)</b>	0,0603 g
<b>PVDF + Ag (2)</b>	0,0617 g
<b>PVDF + Ag (3)</b>	0,0589 g

Poznámka: Vzorky byly velikosti 9 cm<sup>2</sup>.

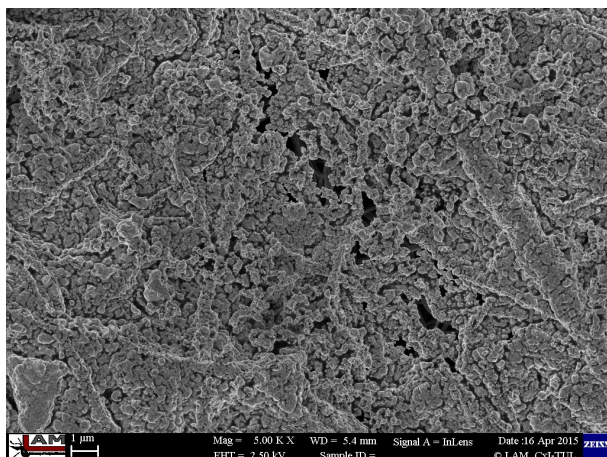
Z tabulky uvedené výše je možné spočítat, že hmotnost nanoseného stříbra na tak malý vzorek činí kolem 0,02 g.

*Snímky ze SEM*



*Na snímku vlevo je vidět, že se jedná o skutečně vlákna v nanoměřítku. Většina vláken nedosahuje téměř ani polovinu nanometru, což je pro další povrstvovací účely ideální. Mezi vlákny jsou tím pádem větší mezery pro nánosy částic kovu.*

**Obr: 25 Čistá PVDF nanovlákná**



*Zde je již vidět výsledek nanesených částic stříbra. Jedná se o hutně povrstvené PVDF vlákno. Skoro celistvá vrstva stříbra znemožňuje vidět nanovlákná PVDF.*

**Obr: 26 PVDF nanovlákná s vrstvou Ag**

## 4 Výsledky a diskuze

Na počátku celé práce byl velký problém s přilnavostí substrátu – PES. Vlákná PES neochotně na svůj povrch přijímala kdejakou nanášenou vrstvu. Ze studií nakonec bylo zjištěno, že pro lepší adhezi povrchu PES, je nutná předúprava, která spočívala ve vylouhování PES substrátu v roztoku NaOH, čímž se nám otevřely dveře pro nanášení vrstev.

Po zjištění výše popsaného se zahájilo nanášení jednotlivých vrstev – stříbro, měď, nikl, polypropylen a polyanilin. V jednom případě se pokus týkal jak nanášení polypropyleny, tak i stříbrné vrstvy na jeden substrát.

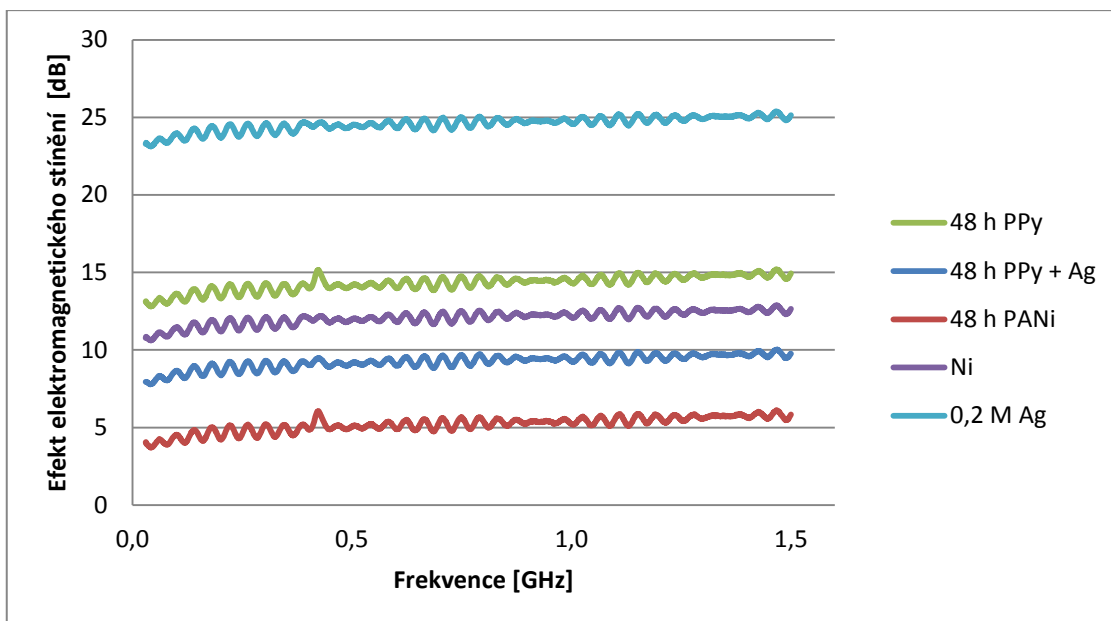
U jednotlivých vrstev jsme se pokoušeli lepších vlastností dosahovat různých koncentračních parametrů nebo času, po který byl substrát ponechán v nanášení lázni.

### 4.1 Porovnání efektu elektromagnetického stínění

V níže uvedeném grafu jsou zahrnuty jen nejvyšší hodnoty u každé vrstvy, proto chybí srovnání kupř: s PANi vrstvou, u níž byl polymerační čas 24 hodin apod.

Z grafu je dobře patrné, že nejvyšších hodnot efektu elektromagnetického stínění bylo dosaženo u stříbrného filmu, který byl vytvořen pomocí lázně o koncentraci 0,2 M. Tento výsledek je nutno brát jako zdařilý, protože se tabulkově v klasifikaci stínících textilií nacházíme v třídě II. se stupněm 2 – velmi dobrý.

Na druhém konci pólu s téměř 15 dB propadem dopadla nejhůře vrstva polyanilinu, u které byl polymerační čas 48 hodin. Obecně výsledky s nanášením polyanilinu experimentálně vycházely dost na nízké úrovni. Možným důvodem bylo používání zastaralých již zoxidovaných chemikálií.

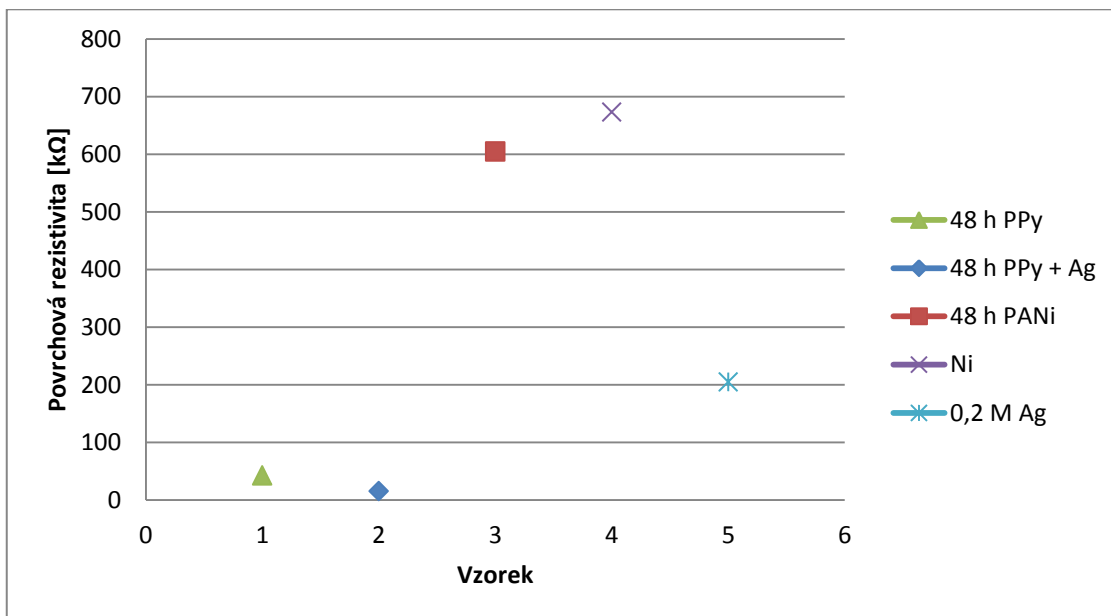


Grf: 8 Efekt elektromagnetického stínění SE napříč vrstvami

#### 4.2 Porovnání povrchové rezistivity

V níže uvedeném grafu jsou zahrnuty jen nejvyšší hodnoty u každé vrstvy, proto chybí srovnání kupř: s PANi vrstvou, u níž byl polymerační čas 24 hodin apod.

Z grafu je možno vysledovat korelaci mezi efektem elektromagnetického stínění SE a povrchovou rezistivitou - čím je nižší hodnota povrchové rezistivity, tím je dosaženo větší hodnoty pro elektromagnetické stínění SE.

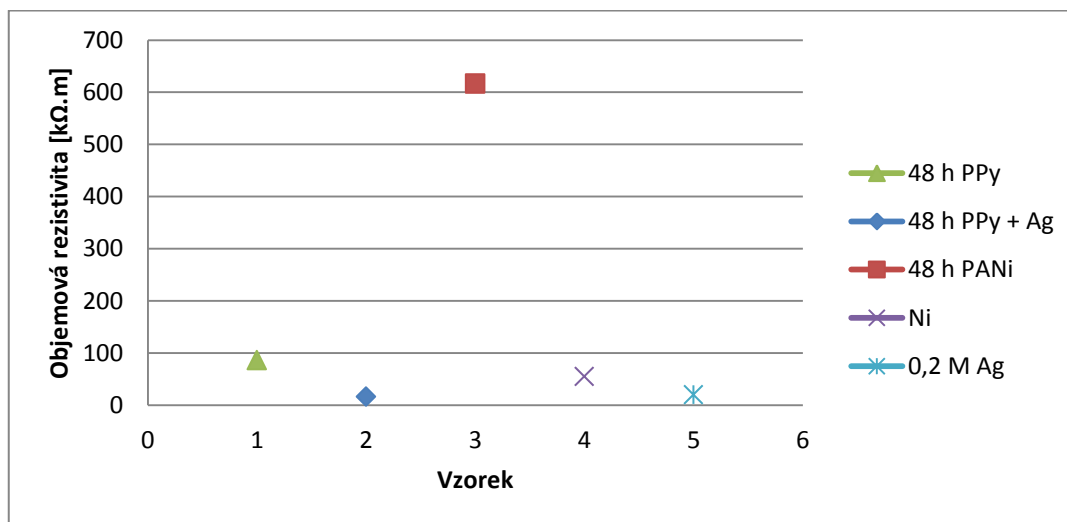


Grf: 9 Srovnání povrchové rezistivity

### 4.3 Porovnání objemové rezistivity

V níže uvedeném grafu jsou zahrnuty jen nejvyšší hodnoty u každé vrstvy, proto chybí srovnání kupř: s PANi vrstvou, u níž byl polymerační čas 24 hodin apod.

I zde z grafu je dobře patrná korelace mezi efektem elektromagnetického stínění a objemové rezistivity - čím je nižší hodnota objemové rezistivity, tím je dosaženo větší hodnoty pro elektromagnetické stínění SE.



Grf: 10 Porovnání objemové rezistivity

### 4.4 Bezúspěšné měření

Jedině kvalitně poměřit substrát PES se nám v práci nepodařilo. Postupovali jsme následovně – na komplexaci mědi jsme použili vinan sodno-draselný; jako redukční činidlo glukozu. Kyselost jsme u vinanu sodno-draselného snižovali přidávkou hydroxidu draselného. Vše probíhalo za normální teploty a po dobu 24 hodin. Koncentrace mědi byla od 0,1 M do 0,2 M. Nižší koncentrace vytvářely na textilií jen „čmouhy“, které se snadno rozpustily v koncentrovaném čpavku. I již zmíněné vyšší koncentrace nezanechaly nutnou vrstvu Cu k případnému dalšímu výzkumu.

### 4.5 Další zkoumání

V dalších budoucích experimentech je doporučeno sledovat stabilitu nanosené elektricky vodivé vrstvy z hlediska mechanického namáhání. Zlepšení těchto mechanických vlastností by bylo jistě využitím plazmatické modifikace povrchu polyesteru, čímž by se významně snížil povrchový odpor. Bez potřebných úprav je nanosená vrstva málo ořezuvzdorná. Dále by se studia mohla zabývat zlepšením či zhoršením propustnosti nanosených vrstev jak pro plyny, kapaliny, tak koneckonců i pro pevné částice.

## 5 Závěr

Primárního cíle bylo v rámci této práce dosaženo. Bylo připraveno několik vláken resp. nanovláken s elektricky vodivou vrstvou, kterou tvořilo buď samotný kov (Ag, Cu, Al, Ni), nebo vodivý polymery (PPy, PANi). V některých případech bylo využito i kombinace těchto dvou vrstev pro zlepšení dosavadních vlastností.

Na experimenty byl v případě vláken použit polyester, ač na něm stěží něco drží. Substrát v podobě polyamidu či bavlny by nebyl dostatečnou výzvou. S těmito typy substrátu toho bylo už zkoumáno dost. V případě nanovláken byl použit PVDF nanoweb, což mělo jediný důvod, a to, že odolával silnému alkalickému prostředí při stříbření.

Pro srovnání bylo necháno napařit vrstvu hliníku, grafitu a mědi na tentýž substrát, s nímž bylo manipulováno při metodách bezproudového pokovování. V některých případech bylo zaznamenáno dosažení téměř srovnatelných výsledků aspoň v jedné sledované veličině.

V rámci teoretické části bylo podrobně pojednáno o přípravě nanovláken, dále o vodivých vrstvách a nakonec i o metodách měření elektrických vlastností u výsledných produktů.

V experimentální části bylo probráno velké množství článků s postupy o nanášení vrstev na jiné substráty, než byly použity v této práci. Naším cílem bylo tudíž ověřit, zda tyto postupy budou fungovat i na vláknech polyesteru příp. nanovlákních PVDF. Úspěšné postupy byly podrobně v této kapitole popsány s jednotlivými charakterizačními výstupy vzhledem k dosaženému produktu.

Ačkoliv se některé postupy nemohly v našich skromných školních podmínkách realizovat (např: z finančních důvodů), je třeba říci, že provedená práce měla smysl a dosažené výsledky nejsou o moc jinde, než kterých je dosahováno u průmyslově vyráběných vláken s elektricky vodivou vrstvou.

Vlákna a nanovlákna s elektrickou vodivostí je možné už dnes zaznamenat v mnoha aplikacích – ochranné oděvy, antistatické utěrky, filtrační systémy, obvazové materiály, vodoodpudivé materiály, elektronika, elektrotechnika a rovněž mikrosystémová technika.

Lze s velkou pravděpodobností říci, že dnešní svět s těmito materiály zdaleka nedosáhl absolutního potenciálu a že blízká budoucnost teprve ukáže, kam až aplikovatelnost těchto vláken resp. nanovláken může zajít.

## 6 Seznam literatury

[1]

Bhardwaj, N., Kundu, S.C., 2010. *Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique*. Biotechnology Advances 28, 325–347.

[2]

Mittelbach J., Kaláb V., 2008. *Nanotechnologie z Liberce mají budoucnost i za oceánem*. Hospodářské noviny. [dostupné online: <http://tech.ihned.cz/c1-23053440-nanotechnologie-z-liberce-maji-budoucnost-i-za-oceanem>]

[3]

TUL. *Katedra netkaných textilií - Galerie - výzkum*. [dostupné online: <http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nove/index.php?obsah=galerie&galerie=vyzkum&od=13>]

[4]

Ramakrishna, Seeram. *An Introduction to Electrospinning And Nanofibers*. S.l.: World Scientific, 2005. ISBN 9789812567611. [dostupné online: <http://www.google.cz/books?id=QHkyRdb2TicC&lpg=PP1&ots=AxfZUmW6vX&lr&hl=cs&pg=PA14#v=onepage&q&f=false>]

[5]

Stejskal, Aleš. *Elektrostatické zvlákňování - elektrospinning*. Českáchemie.cz. [dostupné online: <http://www.ceskachemie.cz/svet-chemie/popularni-chemie/zajimavosti-ze-sveta-chemie/elektrostaticke-zvlaknovani-%E2%80%93-elektrospinning#.VEkeemcq-1x>]

[6]

Prokeš Jan, Stejskal Jaroslav, Omastová Mária. *Polyanilin a polypyrrol - dva představitelé vodivých polymerů*. Chemické listy 95, p. 484 - 492 (2001) ISBN 0009-2770

[7]

Kozmík, Václav. *Heterocyklické sloučeniny*. Učební text pro výuku Organické chemie II., Ústav organické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, p. 19-26 (2010)

[8]

Wikipedia. *Polypyrrole*. [dostupné online: <http://en.wikipedia.org/wiki/Polypyrrole>]

[9]

Saville, Paul. *Polypyrrole formation and use*. (2005) [dostupné online: <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ada436284.pdf&Location=U2&doc=GetTRDoc.pdf>]

- [10]  
Mellado, Paula. *A simple model for nanofiber formation by rotary jet-spinning*. Applied Physics Letters, (2011) [dostupné online: <http://arxiv.org/pdf/1110.1424>]
- [11]  
Sodomka, Lubomír. *Nanostruktury (Nanovlákná), materiály 21.století*. [dostupné online:  
[http://kap.fp.tul.cz/~simunkova/jcmf/Lubomir\\_Sodomka\\_nanovlakna\\_materialy\\_21\\_stoleti.pdf](http://kap.fp.tul.cz/~simunkova/jcmf/Lubomir_Sodomka_nanovlakna_materialy_21_stoleti.pdf)]
- [12]  
Toty Onggar, Mohammad Abu Shayed, Rolf-Dieter Hund and Chokri Cherif. *Silvering of three-dimensional polyethylene terephthalate textile material by means of wet-chemical processes*. Textile Research Journal, p. 1-13 (2014)
- [13]  
Geetha S, Kumar KKS, Rao CRK, Vijayan M, Trivedi DC. *EMI Shielding: Methods and Materials – A Review*. InterScience. p. 2073–86. (2009)
- [14]  
Grégr Jan, Šafářová Veronika. *Bariérové textilie chránící proti elektromagnetickému smogu*. Textilie v novém tisíciletí IX. (2011)
- [15]  
Halliday David, Resnick Robert, Walker Jearl: *Fyzika III: Elektřina a magnetismus*. 1. vyd. Brno: Vutium, Prometheus, 2000.
- [16]  
Kraus Václav. *Povrchy a jejich úpravy*. 1. vyd. Plzeň, Západočeská univerzita v Plzni, p. 90-92 (2000) ISBN 80-7082-668-1.
- [17]  
Šafářová Veronika, Grégr Jan, Martínek Michal. *Preparation of functional PET Fabric/Polypyrrole composite*. Scientific papers of the University of Pardubice September 25, 2012, č. 18, s. 117-131.
- [18]  
Ersoy, Mehmet Sabri, Emel Onder. *Electroless silver coating on glass stitched fabrics for electromagnetic shielding applications*. Textile Research Journal, 2014. 0040517514530025.
- [19]  
Ústav pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace. *Technologická zařízení*. TUL, 2014. [dostupné online: [http://cxi.tul.cz/spoluprace-s-prumyslem/CZ\\_Pristroje.pdf](http://cxi.tul.cz/spoluprace-s-prumyslem/CZ_Pristroje.pdf)]

[20]

N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie prvků 1. díl*, 1993 ISBN 80-85427-38-9

[21]

Remy, Heinrich. *Anorganická chemie - II. díl. 2. české vydání, dotisk*. Praha: SNTL 1972, s. 377-402

[22]

Remy, Heinrich. *Anorganická chemie - II. díl. 2. české vydání, dotisk*. Praha: SNTL 1972, s. 321-333

[23]

Elmarco – Nano for Life. *Nanospider™ Lab Products – NS Lab*, 2014. [dostupné online: <http://www.elmarco.cz/upload/soubory/dokumenty/152-1-ns-lab-profile-140118-72dpi.pdf>]

[24]

Stejskal Jaroslav. *Polyanilin: Vodivý polymer*. Ústav makromolekulární chemie AV ČR. [dostupné online: <http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/16.pdf>]

[25]

Yinxiang Lu, Longlong Xue, Feng Li. *Adhesion enhancement between electroless nickel and polyester fabric by a palladium-free proces*. *Applied Surface Science*, 257 (2010) 3135-3139



## 7 Seznam obrázků

Obr: 1 Princip šablonové syntézy, upraveno [4].....	15
Obr: 2 Postup při fázové separaci .....	16
Obr: 3 Nanovlákná PAN pod SEM (převzato z internetu) [3] .....	18
Obr: 4 Princip zvlákňování z jehly, upraveno [1].....	18
Obr: 5 Princip zvlákňování z trnu.....	19
Obr: 6 Nanospider v provozu [2].....	20
Obr: 7 Aparatura odstředivého zvlákňování .....	20
Obr: 8 Získávání vlákna metodou tažení, upraveno [4].....	21
Obr: 9 Nejběžnější vodivé polymery [6] .....	23
Obr: 10 Porovnání měrné elektrické vodivosti polymerů s polokovy .....	24
Obr: 11 Strukturní vzorec PPy [8] .....	25
Obr: 12 PPy v základní stavu (1), dopovaný PPy - polaron (2), bipolaron (3) [9].....	26
Obr: 13 Přípravek pro měření povrchového odporu .....	32
Obr: 14 Zeslabování elektromagnetického vlnění, upraveno [13] .....	35
Obr: 15 Polyesterový substrát s nánosem polypyrrolu .....	39
Obr: 16 Oxidace anilinu v kyselém vodné prostředí [24].....	40
Obr: 17 Snímky „nejpovedenějšího“ povrstvení PES polyanilinem .....	42
Obr: 18 Polyesterová vlákna potažená vrstvou stříbra .....	47
Obr: 19 PES s vrstvou PPy a Ag.....	49
Obr: 20 Poniklovaný PES .....	52
Obr: 21 Vlákna napařená vrstvou uhlíku .....	54
Obr: 22 Vlákna napařená vrstvou hliníku .....	54
Obr: 23 Vlákna napařená vrstvou mědi .....	55
Obr: 24 Rámeček reaktoru s nanovláknem PVDF – pohled z boku (vlevo), pohled z vrchu (vpravo).....	56

Obr: 25 Čisté PVDF nanovlákná .....	57
Obr: 26 PVDF nanovlákná s vrstvou Ag .....	58

## 8 Seznam tabulek

Tab: 1 Vliv použité metody na vlastnosti vlákna [4] .....	14
Tab: 2 Základní charakteristika pyrrolu [7] .....	25
Tab: 3 Základní vlastnosti stříbra [20] .....	29
Tab: 4 Základní vlastnosti mědi [21] .....	29
Tab: 5 Základní vlastnosti niklu [22] .....	30
Tab: 6 Vlastnosti textilního substrátu .....	36
Tab: 7 Elektromagnetické stínění v souvislosti s povrstvovacím časem (PPy) .....	37
Tab: 8 Naměřené hodnoty elektrických veličin u PPy .....	38
Tab: 9 Elektromagnetické stínění v souvislosti s povrstvovacím časem (PANi) .....	40
Tab: 10 Naměřené hodnoty elektrických veličin u PANi .....	41
Tab: 11 Elektromagnetické stínění v souvislosti s koncentrací lázně (Ag) .....	44
Tab: 12 Naměřené hodnoty elektrických veličin u Ag s různou koncentrací lázně .....	45
Tab: 13 Původní hodnoty elektrických veličin .....	48
Tab: 14 Zlepšení elektrických vlastností vrstvou Ag .....	48
Tab: 15 Rozdíly v elektrických vlastnostech vrstvy PPy a PPy + Ag .....	48
Tab: 16 Naměřené hodnoty elektrických veličin u Ni .....	51
Tab: 17 Porovnání tloušťky nanesené vrstvy .....	53
Tab: 18 Technické údaje laboratorního zařízení NS Lab [23] .....	56
Tab: 19 Vážení PVDF nanovláknenného vzorku s vrstvou Ag .....	57

## 9 Seznam grafů

Grf: 1 Závislost frekvence na elektromagnetickém stínění SE u PPy .....	37
Grf: 2 Závislost frekvence na elektromagnetickém stínění SE u PANi .....	40
Grf: 3 Závislost frekvence na elektromagnetickém stínění SE u Ag.....	45
Grf: 4 RF spektrum dokazující přítomnost stříbra v nanesené vrstvě .....	47
Grf: 5 Pokles efektu elektromagnetického stínění SE po nanesení Ag .....	49
Grf: 6 Závislost frekvence na elektromagnetickém stínění SE u Ni.....	51
Grf: 7 RF spektrum dokazující přítomnost niklu v nanesené vrstvě .....	52
Grf: 8 Efekt elektromagnetického stínění SE napříč vrstvami .....	59
Grf: 9 Srovnání povrchové rezistivity .....	59
Grf: 10 Porovnání objemové rezistivity.....	60